

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/071301 A1

(51) 国際特許分類: F16L 11/04, B32B
1/08, F16L 11/12, 11/127
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001563
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-018368 2004 年 1 月 27 日 (27.01.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];

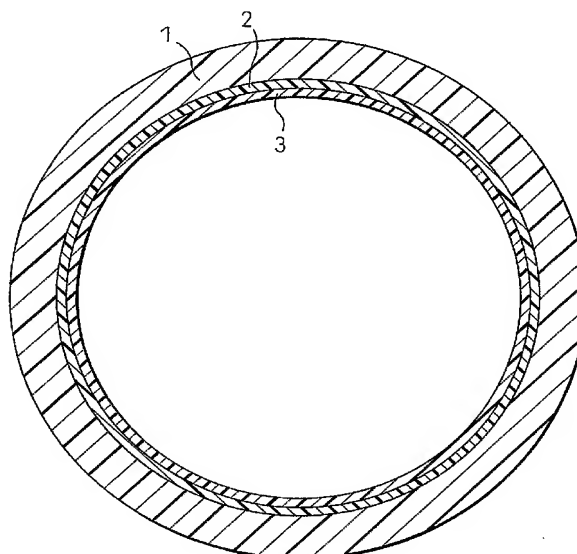
〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP). 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西岡 群晴 (NISHIOKA, Tomoharu) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 中村 孝治 (NAKAMURA, Koji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). 岩佐 毅 (IWASA, Tsuyoshi)

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED TUBE

(54) 発明の名称: 積層チューブ



(57) Abstract: A laminated tube which has at least three layers and comprises (A) a (a) layer comprising polyamide (11) and/or polyamide (12), (B) a (b) layer comprising a polyamide (a semi-aromatic polyamide) comprising a dicarboxylic acid unit containing a terephthalic acid unit and/or naphthalenedicarboxylic acid in an amount of 50 mole % or more relative to the total amount of the dicarboxylic acid and a diamine unit containing an aliphatic diamine unit having 9 to 13 carbon atoms in an amount of 60 mole % or more relative to the total amount of the diamine unit, and (C) a (c) layer comprising a fluorine-containing polymer having a functional group reactive to a polyamide based resin being introduced into its molecular chain. The laminated tube is excellent in the property of preventing the permeation of an alcohol gasoline mixture, inter-layer adhesiveness, low temperature impact resistance, heat resistance and chemical resistance.

(57) 要約: アルコールガソリン透過防止性、層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性に優れた積層チューブとして、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、(B) 全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を 5 0 モル%以上含むジカルボン酸単

[続葉有]

WO 2005/071301 A1



[JP/JP]; 〒2908566 千葉県市原市五井海岸 10 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP). 船木 篤 (FUNAKI, Atsushi) [JP/JP]; 〒2908566 千葉県市原市五井海岸 10 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP). 西 栄一 (NISHI, Ei-ichi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 12 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 内田 光一 (UCHIDA, Koichi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 柏村 次史 (KASHIMURA, Tsugunori) [JP/JP]; 〒1008115 東京都千代田区大手町 1-1-3 株式会社クラレ内 Tokyo (JP). 山下 隆 (YAMASHITA, Takashi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 宗澤 裕二 (MUNESAWA, Yuji) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

位と、全ジアミン単位に対して、炭素数 9 ~ 13 の脂肪族ジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (半芳香族ポリアミド) からなる (b) 層、及び (c) ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体からなる (c) 層を有する少なくとも 3 層からなる積層チューブを提供する。

明 細 書

積層チューブ

技術分野

本発明は、ポリアミド１１及び／又はポリアミド１２からなる層と、特定の構造を有する半芳香族ポリアミドからなる層、及びポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体からなる層よりなる積層チューブ、特にアルコールガソリン透過防止性、層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性に優れた積層チューブに関する。

背景技術

自動車配管用チューブにおいては、古くは道路の凍結防止剤による発錆の問題や、近年、地球温暖化防止上、喫緊の課題である省エネルギーの要請を受けて、その主要素材としては、金属から、防錆性に優れ軽量の、樹脂への代替が進みつつある。配管用チューブとして使用される樹脂としては、通常は、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂等が挙げられるが、これらを使用した単層チューブの場合、耐熱性、耐薬品性等が不十分なことから、適用可能な範囲が限定されていた。

自動車配管用チューブは、ガソリンの消費節約、高性能化の観点から、メタノール、エタノール等の沸点の低いアルコール類、あるいはメチルtertブチルエーテル（MTBE）等のエーテル類をブレンドした含酸素ガソリン等が移送される。さらに、近年、環境汚染防止の観点から、配管用チューブ隔壁を通じての揮発性炭化水素

等の拡散による大気中への漏洩防止を含めた厳しい排ガス規制が実施されている。将来においては、益々厳しい法規制が課せられ、配管用チューブ隔壁から透過して蒸散する燃料を極限まで抑制することが望まれる。かかる厳しい規制に対しては、従来から使用されている、ポリアミド系樹脂、特に、強度、靱性、耐薬品性、柔軟性に優れるポリアミド 11 又はポリアミド 12 を単独で使用した単層チューブは、上記記載の燃料に対する透過防止性は十分でなく、特にアルコールガソリン透過防止性に対する改良が求められている。

この問題を解決する方法として、アルコールガソリン透過防止性の良好な樹脂、例えばエチレン／酢酸ビニル共重合体酸化物(EVOH)、ポリメタキシリレンアジパミド(ポリアミドMXD6)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(TFE/HFP, FEP)、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(TFE/PAVE, PFA)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体(TFE/HFP/VDF, THV)が配置された積層チューブが提案されてきた(例えば、特表平7-507739号公報等参照。)

さらに、内層にフッ素系樹脂が配置され、これに対して外側にエチレン／酢酸ビニル共重合体酸化物が配置された層を有する燃料移送用チューブが提案されている(特開平5-247478号公報参照)。しかしながら、当該技術にて使用されるエチレン／酢酸ビニ

ル共重合体鹼化物は、熱安定性に欠け、フッ素系樹脂との共押出成形時、合流部ダイの温度が高い場合、熱劣化を起こす可能性がある。これを防止するために、フッ素系樹脂の融点を、その単量体組成比を制御することにより低下させ、エチレン／酢酸ビニル共重合体鹼化物の成形温度に近づけることは可能であるが、アルコールガソリン透過防止性の低下は避けられない。

一方、内層にフッ素系樹脂が配置され、これに対して外側に部分芳香族ポリアミド樹脂が配置された層を有する燃料移送用チューブが提案されている（特開平５－２４５９８８号公報参照）。しかしながら、当該技術において、部分芳香族ポリアミドとして、実施例に示されている、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）は、従来から自動車配管用チューブ用材料として使用されている、ポリアミド１１及び／又はポリアミド１２に対しては、接着強度が不十分であり、層間に変性ポリオレフィン等の接着層を設ける必要がある。接着層として、変性ポリオレフィンを用いた場合、耐熱老化性が劣るという欠点を有し、過酷な環境で使用できない。そのため、該燃料移送用チューブを構成する部分芳香族ポリアミド樹脂やフッ素系樹脂の特徴を最大限発揮しているとは言い難い。また、層数の増加によるコスト・管理面での煩雑を招くことがあった。

また、最内層にフッ素系樹脂、中間層にポリアルキレンナフタレート樹脂、外層に熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマー、該最内層と該中間層の間に接着層が配置される燃料移送用チューブが提案されている（特開平７－９６５６４号公報参照）。本技術による燃料移送用チューブは、アルコールガソリン透過防止性に非常に優れている。該燃料移送用チューブにおいては、かかる層間に介在させる接着性樹脂として、フッ素系樹脂及びフッ素系ゴムからなる群よ

り選択された少なくとも1種と、結晶性ポリエステル系樹脂及びポリエステル系エラストマーからなる群より選択された少なくとも1種、及び相溶化剤を含有した接着性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、その層間接着性は、接着性樹脂として使用される混合物のモルホロジーに影響され、押出条件や使用環境条件等により層間接着性のバラツキ、低下が大きいという課題がある。特に、燃料浸漬時における層間接着強度の耐久性（以下、層間接着強度の燃料耐性という。）に劣る。また、最内層がポリアミド系樹脂、中間層にポリアルキレンナフタレート樹脂、外層に熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマー、該最内層と該中間層の間に接着層が配置される燃料移送用チューブにおいては、かかる層間に介在させる接着性樹脂として、ポリアミド系樹脂及びポリアミド系エラストマーからなる群より選択された少なくとも1種と、結晶性ポリエステル系樹脂及びポリエステル系エラストマーからなる群より選択された少なくとも1種、及び相溶化剤を含有した接着性樹脂混合物が配置されることが提案されている。しかしながら、前記した同様の理由で、押出条件や使用環境条件等により層間接着性のバラツキ、低下が大きいという課題がある。また、最内層がポリアミド系樹脂の場合、ガソリンが酸化されて生成するサワーガソリンに対する耐性（耐薬品性）が劣る場合がある。

本発明の目的は、前記問題点を解決し、アルコールガソリン透過防止性、層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性に優れた積層チューブを提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、上記問題点を解決するために、鋭意検討した結果、ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる層、特定の構

造を有する半芳香族ポリアミドからなる層、ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体からなる層よりなる積層チューブが層間接着性とアルコールガソリン透過防止性を両立し、低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性等の諸特性に優れることを見出した。

即ち、本発明は、

(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、

(B) 全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、炭素数 9～13 の脂肪族ジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (半芳香族ポリアミド) からなる (b) 層、及び

(C) ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体からなる (c) 層を有する、少なくとも 3 層以上からなることを特徴とする積層チューブに関するものである。

また、好ましい様態としては、

(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、

(B) 全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、炭素数 9～13 の脂肪族ジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (半芳香族ポリアミド) からなる (b) 層、

(C) ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素重合体からなる (c) 層、及び

(D) ポリアミドの末端アミノ基濃度[A] ($\mu\text{eq}/\text{ポリマー } 1\text{ g}$)、末端カルボキシル基濃度[B] ($\mu\text{eq}/\text{ポリマー } 1\text{ g}$) とした時、 $[A] > [B] + 5$ を満たす末端変性ポリアミドからなる (d) 層

を有する、少なくとも4層以上からなることを特徴とする積層チューブに関するものである。

本発明の積層チューブは、層間接着性とアルコールガソリン透過防止性を両立し、低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性等の諸特性を満足する。特に、チューブ隔壁から透過して蒸散するアルコール混合炭化水素を極限まで抑制することができ、厳しい環境規制への適合が可能となる。さらに、ポリアミド系樹脂とアルコールガソリン透過防止性に優れるポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる積層チューブが有する、燃料浸漬後における層間接着性の低下という欠点が見られず、層間接着強度の燃料耐性に優れる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例の積層チューブの横断面図である。

図2は本発明の別の実施例の積層チューブの横断面図である。

図3は本発明のさらに別の実施例の積層チューブの横断面図である。

これらの図において、1は最外層：(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、2は中間層：(B) 半芳香族ポリアミドからなる(b)層、3は最内層：(C) 含フッ素系重合体からなる(c)層、4は内層：(D) 末端変性ポリアミドからなる(d)層、5は導電層：導電性フィラーを含む含フッ素系重合体からなる層である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において使用される、(A) ポリアミド 1 1 としては、酸アミド結合 ($-CONH-$) を有する次式: $(-CO-(CH_2)_{10}-NH-)_n$ で示されるポリアミドが代表的なものであり、1 1-アミノウンデカン酸又はウンデカンラクタムを重合させて得ることができる。また、ポリアミド 1 2 としては、酸アミド結合 ($-CONH-$) を有する次式: $(-CO-(CH_2)_{11}-NH-)_n$ で示されるポリアミドが代表的なものであり、1 2-アミノドデカン酸又はドデカンラクタムを重合させて得ることができる。

(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 は、前記モノマーを主成分 (60 重量%以上) とする共重合体であってもよい。共重合成分としては、ラクタム、アミノカルボン酸、又はジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩が挙げられる。

ラクタムとしては、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等、アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

ナイロン塩を構成するジアミンとしては、エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 13-トリデカンジアミン、1, 14-テトラデカンジアミン、1, 15-ペンタデカンジアミン、1, 16-ヘキサデカンジアミン、1, 17-ヘプタデカンジアミン、

1, 18-オクタデカンジアミン、1, 19-ノナデカンジアミン、1, 20-エイコサンジアミン、2/3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキササンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキササンジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンのメチルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

ナイロン塩を構成するジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、エイコサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシルメタン-4, 4-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4/2, 6/2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

また、本発明において使用される、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 は、単独重合体であってもよいし、単独重合体の混合物、前記の共重合体との混合物、あるいは他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中のポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 の含有率は 6 0 重量％以上であることが好ましく、さらに 8 0 重量％以上であることがより好ましい。

他のポリアミド系樹脂としては、ポリカプロアミド（ポリアミド 6）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド 1 1）〔ポリアミド 1 1 単独は除く〕、ポリドデカンアミド（ポリアミド 1 2）〔ポリアミド 1 2 単独は除く〕、ポリエチレンアジパミド（ポリアミド 2 6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド 4 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド 6 6）、ポリヘキサメチレンアゼラアミド（ポリアミド 6 9）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド 6 1 0）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ポリアミド 6 1 1）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド 6 1 2）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 6 T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド 6 I）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド 9 1 2）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド 1 0 1 2）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド 1 2 1 2）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミド M X D 6）、ポリビス（4－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミド P A C M 1 2）、ポリビス（3－メチルー 4－アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドジメチル P A C M 1 2）、ポリノナメチレンイソフタラミド（ポリアミド 9 I）、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 9 T（H））、ポリデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド 1 0 I）、

ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド10T（H））、ポリウンデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド11I）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド11T（H））、ポリドデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド12I）、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド12T（H））やこれらポリアミド原料モノマーを数種用いた共重合体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

また、その他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン／プロピレン共重合体（EPR）、エチレン／ブテン共重合体（EBR）、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン／酢酸ビニル共重合体鹼化物（EVOH）、エチレン／アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン／メタクリル酸共重合体（EMAA）、エチレン／アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体（EMMA）、エチレン／アクリル酸エチル（EEA）等のポリオレフィン系樹脂及び、カルボキシ基及びその塩、酸無水物基、エポキシ基等の官能基が含有された上記ポリオレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PET／PEI共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリエステル（LCP）等のポリエステル系樹脂、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド（PPO）等のポリエーテル系樹脂、ポリサルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）等のポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィ

ド（P P S）、ポリチオエーテルサルホン（P T E S）等のポリチオエーテル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）、ポリアリルエーテルケトン（P A E K）等のポリケトン系樹脂、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル／スチレン共重合体（A S）、メタクリロニトリル／スチレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（A B S）、メタクリロニトリル／スチレン／ブタジエン共重合体（M B S）等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル（P M M A）、ポリメタクリル酸エチル（P E M A）等のポリメタクリレート系樹脂、ポリビニルアルコール（P V A）、ポリ塩化ビニリデン（P V D C）、ポリ塩化ビニル（P V C）、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体等のポリビニル系樹脂、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、熱可塑性ポリイミド（P I）、ポリアミドイミド（P A I）、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

また、本発明において使用される（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12には、可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤としては、ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、トルエンスルホン酸アルキルアミド類、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類等が挙げられる。

ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類としては、ベンゼンスルホン酸プロピルアミド、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、ベンゼンスルホン酸2-エチルヘキシルアミド等が挙げられる。

トルエンスルホン酸アルキルアミド類としては、N-エチル-*o*-又はN-エチル-*p*-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エ

チルーオー又はN-エチルーp-トルエンスルホン酸2-エチルヘキシルアミド等が挙げられる。

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類としては、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸オクチルオクチル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸デシルドデシル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸メチル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸ブチル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸ヘキシル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸デシル、オー又はp-ヒドロキシ安息香酸ドデシル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

これらの中でも、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、ベンゼンスルホン酸2-エチルヘキシルアミド等のベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、N-エチルーp-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エチルーp-トルエンスルホン酸2-エチルヘキシルアミド等のトルエンスルホン酸アルキルアミド類、p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、p-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル等のヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類が好ましく、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル等がより好ましい。

可塑剤の配合量は、(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12成分100重量部に対して、1～30重量部であることが好ましく、1～15重量部であることがより好ましい。可塑剤の配合量が30重量部を超えると、積層チューブの低温耐衝撃性が低下する場合がある。

また、本発明において使用される（Ａ）ポリアミド１１及び／又はポリアミド１２には、衝撃改良材を添加することが好ましい。衝撃改良材としては、ゴム状重合体が挙げられ、ＡＳＴＭ Ｄ－７９０に準拠して測定した曲げ弾性率が５００ＭＰａ以下であることが好ましい。曲げ弾性率がこの値を超えると、衝撃改良効果が不十分となる場合がある。

衝撃改良材としては、（エチレン及び／又はプロピレン）・ α -オレフィン系共重合体、（エチレン及び／又はプロピレン）・（ α ， β -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）系共重合体、アイオノマー重合体、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体を挙げることができ、これらは１種又は２種以上を用いることができる。

上記の（エチレン及び／又はプロピレン）・ α -オレフィン系共重合体は、エチレン及び／又はプロピレンと炭素数３以上の α -オレフィンを共重合した重合体であり、炭素数３以上の α -オレフィンとしては、プロピレン、１-ブテン、１-ペンテン、１-ヘキセン、１-ヘプテン、１-オクテン、１-ノネン、１-デセン、１-ウンデセン、１-ドデセン、１-トリデセン、１-テトラデセン、１-ペンタデセン、１-ヘキサデセン、１-ヘプタデセン、１-オクタデセン、１-ノナデセン、１-エイコセン、３-メチル-１-ブテン、３-メチル-１-ペンテン、３-エチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ペンテン、４-メチル-１-ヘキセン、４，４-ジメチル-１-ヘキセン、４，４-ジメチル-１-ペンテン、４-エチル-１-ヘキセン、３-エチル-１-ヘキセン、９-メチル-１-デセン、１１-メチル-１-ドデセン、１２-エチル-１-テトラデセン等が挙げられる。これらは１種又は２種以上を用いるこ

とができる。

また、1，4－ペンタジエン、1，4－ヘキサジエン、1，5－ヘキサジエン、1，4－オクタジエン、1，5－オクタジエン、1，6－オクタジエン、1，7－オクタジエン、2－メチル－1，5－ヘキサジエン、6－メチル－1，5－ヘプタジエン、7－メチル－1，6－オクタジエン、4－エチリデン－8－メチル－1，7－ノナジエン、4，8－ジメチル－1，4，8－デカトリエン (DM D T)、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、5－ビニルノルボルネン、5－エチリデン－2－ノルボルネン、5－メチレン－2－ノルボルネン、5－イソプロピリデン－2－ノルボルネン、6－クロロメチル－5－イソプロペニル－2－ノルボルネン、2，3－ジイソプロピリデン－5－ノルボルネン、2－エチリデン－3－イソプロピリデン－5－ノルボルネン、2－プロペニル－2，5－ノルボルナジエン等の非共役ジエンのポリエンを共重合してもよい。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記の（エチレン及び／又はプロピレン）・（ α ， β －不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）系共重合体は、エチレン及び／又はプロピレンと α ， β －不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル単量体を共重合した重合体であり、 α ， β －不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられ、 α ， β －不飽和カルボン酸エステル単量体としては、これら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記のアイオノマー重合体は、オレフィンと α ， β -不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンの中和によりイオン化されたものである。オレフィンとしてはエチレンが好ましく用いられ、 α ， β -不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられるが、ここに例示したものに限定されるものではなく、不飽和カルボン酸エステル単量体が共重合されていても構わない。また、金属イオンはLi、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の他、Al、Sn、Sb、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

また、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン化合物系重合体ブロックからなるブロック共重合体であり、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを少なくとも1個と、共役ジエン化合物系重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体を用いられる。また、上記のブロック共重合体では、共役ジエン化合物系重合体ブロックにおける不飽和結合が水素添加されていてもよい。

芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである。その場合の芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2，4-ジメチルスチレン、2，6-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。また、芳香族

ビニル化合物系重合体ブロックは、場合により少量の他の不飽和単量体からなる構造単位を有していてもよい。

共役ジエン化合物系重合体ブロックは、1, 3-ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等の共役ジエン系化合物の1種又は2種以上から形成された重合体ブロックであり、水素添加した芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体では、その共役ジエン化合物系重合体ブロックにおける不飽和結合部分の一部又は全部が水素添加により飽和結合になっている。

芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体及びその水素添加物の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状、又はそれら任意の組み合わせのいずれであってもよい。これらの中でも、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体及び／又はその水素添加物として、1個の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと1個の共役ジエン化合物系重合体ブロックが直鎖状に結合したジブロック共重合体、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック－共役ジエン化合物系重合体ブロック－芳香族ビニル化合物系重合体ブロックの順に3つの重合体ブロックが直鎖状に結合しているトリブロック共重合体、及びそれらの水素添加物の1種又は2種以上が好ましく用いられ、未水添又は水添スチレン／ブタジエンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／イソプレンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体、未水添又は水添スチレン／（イソプレン／ブタジエン）／スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

また、衝撃改良材として用いられる（エチレン及び／又はプロピ

レン)・ α -オレフィン系共重合体、(エチレン及び／又はプロピレン)・(α ， β -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)系共重合体、アイオノマー重合体、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物系ブロック共重合体は、カルボン酸及び／又はその誘導体で変性された重合体が好ましく使用される。このような成分により変性することにより、ポリアミド系樹脂に対して親和性を有する官能基をその分子中に含むこととなる。

ポリアミド系樹脂に対して親和性を有する官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸イミド基、カルボン酸アミド基、エポキシ基等が挙げられる。これらの官能基を含む化合物の例として、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸、エンドビシクロ-[2.2.1]-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸及びこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ-[2.2.1]-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いるこ

とができる。

衝撃改良材の配合量は、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 成分 1 0 0 重量部に対して、1 ～ 3 5 重量部であることが好ましく、5 ～ 2 5 重量部であることがより好ましい。衝撃改良材の配合量が 3 5 重量部を超えると、積層チューブの本来の機械的特性が損なわれる場合がある。

さらに、本発明において使用される、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 には、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤等を添加してもよい。

(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 の製造の製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機等の混練反応押出機等、公知のポリアミド製造装置が挙げられる。重合方法としては熔融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

また、(A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 の J I S K - 6 9 2 0 に準拠して測定した相対粘度は、1 . 5 ～ 4 . 0 であることが好ましく、2 . 0 ～ 3 . 5 であることがより好ましい。相対粘度が前記の値未満であると、得られる積層チューブの機械的性質が不十分なことがあり、また、前記の値を超えると、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層チューブの製造が困難となることがある。

本発明において使用される、(B) 半芳香族ポリアミドは、全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカ

ルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、炭素数9～13の脂肪族ジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなる（以下、（B）半芳香族ポリアミドと呼ぶことがある。）。

（B）半芳香族ポリアミド中のテレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位の含有量としては、全ジカルボン酸単位に対して、50モル%以上であり、60モル%以上であることが好ましく、75モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましい。テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位の含有量が50モル%未満であると、得られる積層チューブの耐熱性、耐薬品性、アルコールガソリン透過防止性等の諸物性が低下する傾向がある。ナフタレンジカルボン酸単位としては、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。上記ナフタレンカルボン酸単位の中でも、2，6-ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。

（B）半芳香族ポリアミド中のジカルボン酸単位は、本発明の積層チューブの優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸から誘導される単位を含んでいてもよい。該他のジカルボン酸単位としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2，2-ジメチルグルタル酸、2，2-ジエチルコハク酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1，3-シクロペンタレンジカルボン酸、1，3／1，4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、

1, 3 / 1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、4, 4-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4-ジカルボン酸、4, 4-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。上記単位の中でも、芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。これら他のジカルボン酸単位の含有量は、50モル%以下であり、40モル%以下であることが好ましく、25モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸から誘導される単位を熔融成形が可能な範囲内で含有することもできる。

(B) 半芳香族ポリアミド中の、炭素数9～13の脂肪族ジアミン単位の含有量は、全アミン単位に対して、60モル%以上であり、75モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。炭素数9～13の脂肪族ジアミン単位の含有量が60モル%未満であると、積層チューブの耐熱性、低吸水性、耐衝撃性が低下する傾向がある。また、積層チューブにおいて、(A) ポリアミド11及び/又はポリアミド12からなる(a)層との層間接着性が低下する傾向がある。

炭素数9～13の脂肪族ジアミン単位としては、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 13-トリデカンジアミンから誘導される単位が挙げられる。炭素数が上記を満たす限り、直鎖状脂肪族ジアミン単位のみでなく、2-メチル-1, 8-オクタジジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の分岐鎖状脂肪族ジアミンから誘導される単位を含有していても構わない。こ

れらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記、炭素数9～13の脂肪族ジアミン単位の中でも、経済性、アルコールガソリン透過防止性の観点から、1,9-ノナンジアミン及び／又は2-メチル-1,8-オクタンジアミンから誘導される単位が好ましく、(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層との層間接着性、低温耐衝撃性の観点から、1,12-ドデカンジアミンから誘導される単位が好ましい。さらに、1,9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位のマール比は、成形性及び耐衝撃性、共押出成形性のバランスの観点から、30:70～98:2の範囲内であることが好ましく、40:60～95:5の範囲内であることがより好ましい。

(B)半芳香族ポリアミド中のジアミン単位は、本発明の積層チューブの優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、炭素数9～13の脂肪族ジアミン単位以外の他のジアミンから誘導される単位を含んでいてもよい。該他のジアミン単位としては、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,15-ペンタデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン、1,17-ヘプタデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、1,19-ノナデカンジアミン、1,20-エイコサンジアミン、2/3-メチル-1,5-ペンタンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3/1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,3/1,4-シクロヘキサレンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-ア

ミノー 2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンから誘導される単位を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を用いることができる。これら他のジアミン単位の含有量は、40モル%以下であり、25モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

(B) 半芳香族ポリアミドの J I S K-6920 に準拠して測定した相対粘度は、1.5~4.0 であることが好ましく、1.8~3.5 であることがより好ましく、2.0~3.0 であることがさらに好ましい。前記の値未満であると、得られる積層チューブの機械的性質が不十分なことがあり、また、前記の値を超えると、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層チューブの製造が困難となることがある。

さらに、(B) 半芳香族ポリアミドの製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機等の混練反応押出機等、公知のポリアミド製造装置が挙げられる。重合方法としては熔融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

また、(B) 半芳香族ポリアミドは、単独重合体であってもよい

し、単独重合体の混合物、前記の共重合体との混合物、あるいは、他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中の（Ｂ）半芳香族ポリアミドの含有率は、８０重量％以上であることが好ましく、さらには９０重量％以上であることがより好ましい。他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂としては、前記（Ａ）ポリアミド１１及び／又はポリアミド１２の場合と、同様の樹脂が挙げられる。さらに、本発明で使用される、（Ａ）ポリアミド１１及び／又はポリアミド１２との混合物であっても構わない。

さらに、（Ｂ）半芳香族ポリアミドには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機質充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、可塑剤、着色剤、潤滑剤、衝撃改良材等を添加してもよい。

本発明において使用される、（Ｃ）ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体は、ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基を分子構造内に有している含フッ素系重合体を指す（以下、（Ｃ）含フッ素系重合体と称する場合がある。）。

（Ｃ）含フッ素系重合体は、少なくとも１種の含フッ素単量体から誘導される繰り返し単位を有する重合体（単独重合体又は共重合体）である。熱溶融加工可能な含フッ素系重合体であれば特に限定されるものではない。例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリフッ化ビニル（ＰＶＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴ

F E)、エチレン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン／ペンタフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体 (T H V)、フッ化ビニリデン／ペンタフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／パーフルオロアルキルビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、フッ化ビニリデン／クロロトリフルオロエチレン共重合体が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記例示の (C) 含フッ素系重合体の中でも、耐熱性、耐薬品性の面で、テトラフルオロエチレン単位を必須成分とする含フッ素系重合体、成形加工の面では、フッ化ビニリデン単位を必須成分とする含フッ素系重合体が好ましく、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体 (T H V) がより好ましい。

エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体 (以下、E T F E と称する場合がある。) は、エチレンに基づく重合単位 (以下、E と称する場合がある。) とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (以下、T F E と称する場合がある。) を含有し、その重合比 (モル比) が 80 / 20 ~ 20 / 80 であることが好ましく、70 / 30 ~ 30 / 70 であることがより好ましく、60 / 40 ~ 40 / 60 であることがさらに好ましい。

(E に基づく重合単位) / (T F E に基づく重合単位) のモル比が極端に大きいと、当該 E T F E の耐熱性、耐候性、耐薬品性、ア

ルコールガソリン透過防止性等が低下する場合があります、一方、モル比が極端に小さいと、機械的強度、溶融成形性等が低下する場合があります。この範囲にあると、該 E T F E が、耐熱性、耐候性、耐薬品性、アルコールガソリン透過防止性、機械的強度、溶融成形性等に優れたものとなる。

(C) 含フッ素系重合体には、上記 E、T F E に基づく重合単位に加えて、その本質的な特性を損なわない範囲で他の単量体を 1 種以上含んでもよい。

他の単量体としては、プロピレン、ブテン等の α -オレフィン類、 $\text{CH}_2 = \text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ (ここで、X 及び Y は独立に水素又はフッ素原子、n は 2 ~ 8 の整数である。) で表される化合物、フッ化ビニリデン (V D F)、フッ化ビニル (V F)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン (H F I B) 等の不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (P M V E)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル) (P E V E)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (P P V E)、パーフルオロ (ブチルビニルエーテル) (P B V E) やその他パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (P A V E) 等の不飽和基に水素原子を有しないフルオロオレフィン (ただし、T F E を除く。)、メチルビニルエーテル (M V E)、エチルビニルエーテル (E V E)、ブチルビニルエーテル (B V E)、イソブチルビニルエーテル (I B V E)、シクロヘキシルビニルエーテル (C H V E) 等のビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル等のビニルエステル類、アルキル (メタ) アクリレート、(フルオロアルキ

ル) アクリレート、(フルオロアルキル) メタクリレート等の(メ
タ) アクリル酸エステル等が挙げられる。これらは1種又は2種以
上を用いることができる。

(C) 含フッ素系重合体において、前記一般式 $\text{CH}_2 = \text{CX} (\text{CF}_2)_n$ Yで表される化合物（以下、FAEという。）を使用することが好ましい。FAEに基づく重合単位の含有量は、全重合単位中において、0.01～20モル％であることが好ましく、0.1～15モル％であることがより好ましく、1～10モル％であることがさらに好ましい。FAEの含有量が前記の値未満であると、耐クラック性が低下や、ストレス下において破壊現象が発生する場合があります。前記の値を超えると機械的強度が低下する場合があります。

F A E は、上記のとおり、一般式 $\text{C H}_2 = \text{C X} (\text{C F}_2)_n \text{Y}$ (ここで、X、Y はそれぞれ独立に水素原子又はフッ素原子であり、n は 2 ～ 8 の整数である。) で表される化合物である。式中の n が 2 未満であると含フッ素系重合体の改質 (例えば、共重合体の成形時や成形品のクラック発生の抑制) が十分になされない場合があり、一方、式中の n が 8 を超えると重合反応性の点で不利になる場合がある。

F A Eとしては、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_2 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_3 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_4 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_5 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_8 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_2 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_3 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_4 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_5 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF} (\text{CF}_2)_8 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_2 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_3 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_4 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_5 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_8 \text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_2 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_3 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_4 \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CF}_2)_5 \text{H}$ 、

)₅ H、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_8$ H等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

これらの中でも、特に、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_n$ Yで表される化合物が好ましく、その場合、式中のnは、 $n = 2 \sim 4$ であることが、(C) 含フッ素系重合体のアルコールガソリン透過防止性と耐クラック性を両立することからより好ましい。

フッ化ビニリデン共重合体は、フッ化ビニリデンと、これと共重合可能な少なくとも一種の含フッ素単量体からなる共重合体である。ここでフッ化ビニリデンと共重合可能な含フッ素単量体としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロイソブチレン、ヘキサフルオロアセトン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、フルオロ(アルキルビニルエーテル)、クロロトリフルオロエチレン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。フッ化ビニリデン共重合体において、フッ化ビニリデンに基づく重合単位の含有量は、全重合単位中において少なくとも30モル%以上であることが好ましい。テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体(THV)は、好ましいフッ化ビニリデン共重合体として挙げるることができる。

本発明において使用される(C) 含フッ素系重合体は、重合体を構成する単量体を従来からの重合方法で(共) 重合することによって得ることができる。その中でも主としてラジカル重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、例えば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線等によって開始される。

(C) 含フッ素系重合体の製造方法は特に制限はなく、一般に用いられているラジカル重合開始剤を用いる重合方法が用いられる。重合方法としては、塊状重合、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合、水性媒体及び必要に応じて適当な有機溶剤を使用する懸濁重合、水性媒体及び乳化剤を使用する乳化重合等、公知の方法を採用できる。

また、重合は、一槽ないし多槽式の攪拌型重合装置、管型重合装置を使用して、回分式又は連続式操作とすることができる。

ラジカル重合開始剤としては、半減期が10時間である分解温度が0℃～100℃であることが好ましく、20～90℃であることがより好ましい。具体例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4,4'-アゾビス(4-シアノペンテン酸)等のアゾ化合物、過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の非フッ素系ジアシルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-

ーブチルパーオキシイソブチレート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキシド、 $(Z(CF_2)_pCOO)_2$ （ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、pは1～10の整数である。）で表される化合物等の含フッ素ジアシルパーオキサイド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

また、(C)含フッ素系重合体の製造に際しては、分子量調整のために、通常の連鎖移動剤を使用することも好ましい。連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のクロロハイドロカーボンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

重合条件については特に限定されず、重合温度は、0℃～100℃であることが好ましく、20～90℃であることがより好ましい。重合圧力は、用いる溶媒の種類、量及び蒸気圧、重合温度等の他の重合条件に応じて適宜定められるが、0.1～10MPaであることが好ましく、0.5～3MPaであることがより好ましい。重合時間は1～30時間であることが好ましい。

また、(C)含フッ素系重合体の分子量は特に限定されないが、室温で固体の重合体であり、それ自体熱可塑性樹脂、エラストマー

等として使用できるものが好ましい。また、分子量は、重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。

(C) 含フッ素系重合体を、前記 (A)、(B) 等のポリアミド系樹脂と共押出する場合、相手材の著しい劣化を伴わない混練温度及び成形温度範囲で、十分な熔融流動性を確保することが好ましい。(C) 含フッ素重合体の融点より 50℃ 高い温度、及び 5 kg 荷重におけるメルトフローレートが、0.5～200 g/10 min であることが好ましく、1～100 g/10 min であることがより好ましい。

また、(C) 含フッ素系重合体は、含フッ素単量体及びその他の単量体の種類、組成比等を選ぶ事によって、重合体の融点、ガラス転移点を調節することができる。

(C) 含フッ素系重合体の融点は、目的、用途、使用方法により適宜選択されるが、前記 (A)、(B) 等のポリアミド系樹脂と共押出する場合、当該ポリアミド系樹脂の成形温度に近いことが好ましい。そのため、前記含フッ素単量体及びその他の単量体及び後述の官能基含有単量体の割合を適宜調節し、(C) 含フッ素重合体の融点を最適化することが好ましい。

本発明の (C) 含フッ素系重合体は、ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基を分子構造内に有しており、官能基は、(C) 含フッ素系重合体の分子末端又は側鎖又は主鎖のいずれに含有されていても構わない。また、官能基は、(C) 含フッ素系重合体中に単独、又は 2 種類以上のものが併用されていてもよい。その官能基の種類、含有量は、(C) 含フッ素系重合体に、積層される相手材の種類、形状、用途、要求される層間接着性、接着方法、官能基導入方法等により適宜決定される。

ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基もしくはカルボン酸塩、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、スルホ基もしくはスルホン酸塩、エポキシ基、シアノ基、カーボネート基及びカルボン酸ハライド基から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。特に、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、カーボネート基及びカルボン酸ハライド基から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

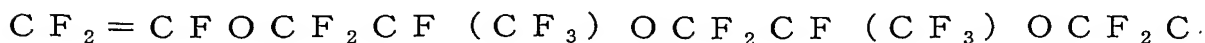
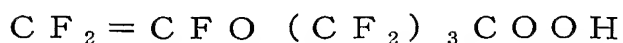
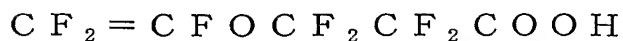
(C) 含フッ素系重合体に、前記反応性を有する官能基を導入する方法としては、(i) (C) 含フッ素系重合体の製造時、官能基を有する共重合可能な単量体を共重合する方法、(ii) 重合開始剤、連鎖移動剤等により、重合時に (C) 含フッ素系重合体の分子末端に官能基を導入する方法、(iii) 反応性を有する官能基とグラフト化が可能な官能基とを有する化合物 (グラフト化合物) を (C) 含フッ素系重合体にグラフトさせる方法等が挙げられる。これらの導入方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。積層チューブにおける層間接着強度の燃料浸漬時の耐久性を考慮した場合、上記(i)、(ii)から製造される (C) 含フッ素系重合体であることが好ましい。(iii)については、特開平7-18035号公報、特開平7-25952号公報、特開平7-25954号公報、特開平7-173230号公報、特開平7-173446号公報、特開平7-173447号公報、特表平10-503236号公報による製造法を参照されたい。以下、(i)含フッ素系重合体の製造時、官能基を有する共重合可能な単量体を共重合する方法、(ii)重合開始剤、連鎖移動剤等により含フッ素系重合体の分子末端に官能基を導入する方法について説明する。

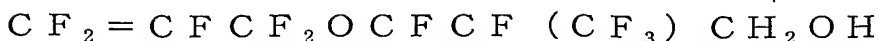
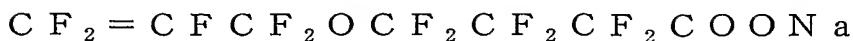
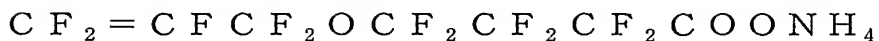
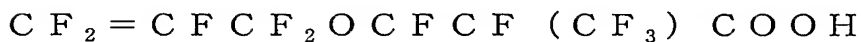
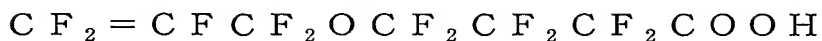
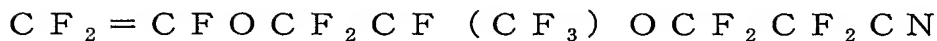
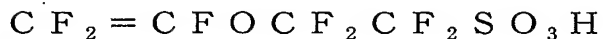
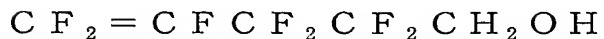
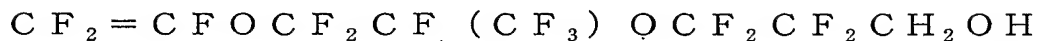
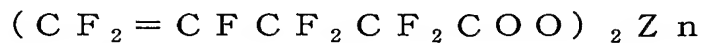
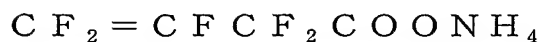
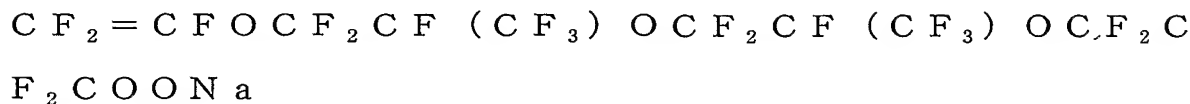
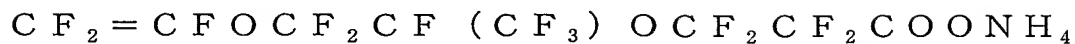
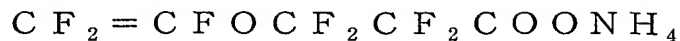
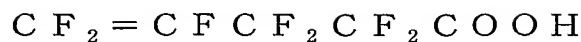
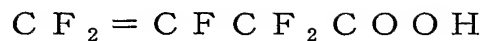
(i) (C) 含フッ素系重合体の製造時、官能基を有する共重合可能な単量体 (以下、官能基含有単量体と略記する場合がある。) を

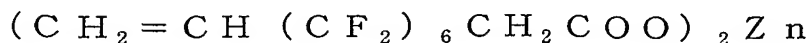
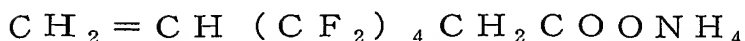
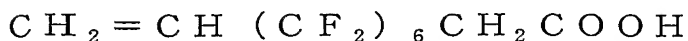
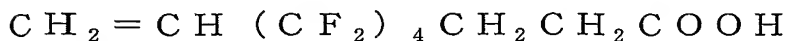
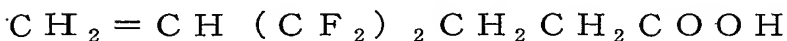
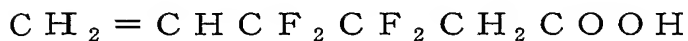
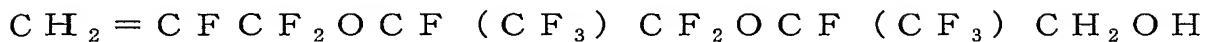
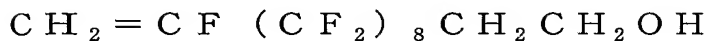
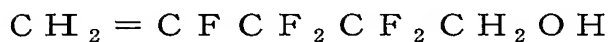
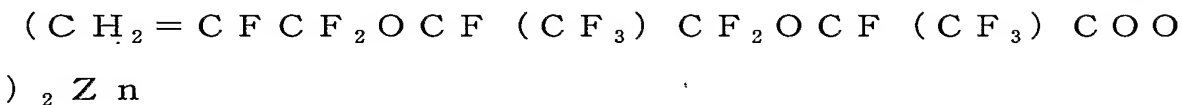
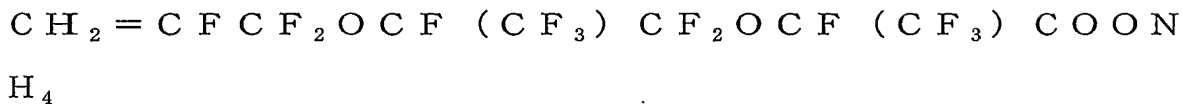
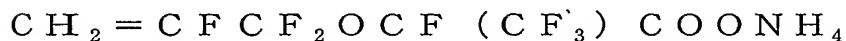
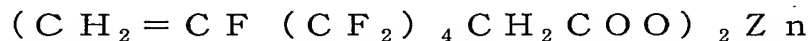
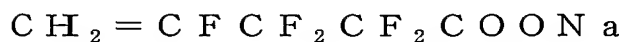
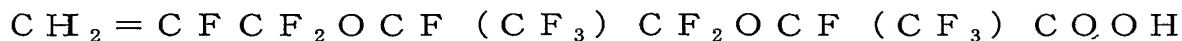
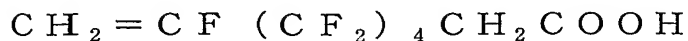
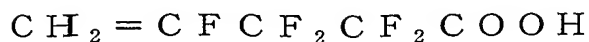
共重合する方法において、カルボキシ基、酸無水物基もしくはカルボン酸塩、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルホ基もしくはスルホン酸塩、エポキシ基、シアノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基含有単量体を重合単量体として用いる。官能基含有単量体としては、官能基含有非フッ素単量体、官能基含有含フッ素単量体等が挙げられる。

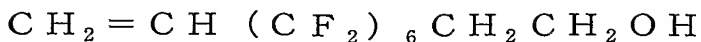
官能基含有非フッ素単量体としては、アクリル酸、ハロゲン化アクリル酸（但し、フッ素は除く）、メタクリル酸、ハロゲン化メタクリル酸（但し、フッ素は除く）、マレイン酸、ハロゲン化マレイン酸（但し、フッ素は除く）、フマル酸、ハロゲン化フマル酸（但し、フッ素は除く）、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、エンドビシクロー〔2.2.1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸やそのエステル等誘導体、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロー〔2.2.1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物等のカルボキシ基含有単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル等のヒドロキシ基含有単量体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

前記官能基含有含フッ素単量体の具体例としては：









等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

(C) 含フッ素系重合体中の官能基含有単量体の含有量は、全重合単位中、0.05～20モル%であることが好ましく、0.05～10モル%であることがより好ましく、0.1～5モル%であることがさらに好ましい。

官能基含有単量体の含有量が0.05モル%未満であると、層間接着性が充分得られにくく、使用環境条件により、層間接着性の低下、特に、層間接着強度の燃料耐性に劣る場合がある。また、含有量が20モル%を超えると、耐熱性を低下させ、高温での加工時の接着不良や着色や発泡、高温での使用時の分解による、剥離や着色・発泡、溶出等を起こす場合がある。また、上記含有量を満たす限りにおいて、官能基が導入された含フッ素系重合体と、官能基が導入されていない含フッ素系重合体の混合物であって構わない。

(ii) 重合開始剤等により含フッ素系重合体の分子末端に官能基を導入する方法において、(C) 含フッ素系重合体の分子末端に官能基を有するとは、重合体分子鎖の片末端又は両末端に官能基をもつ重合体であり、末端に導入される官能基としては、カーボネート基、カルボン酸ハライド基が好ましい。

(C) 含フッ素系重合体の末端基として導入されるカーボネート基は、一般に $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ の結合を有する基であり、具体的には、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$ 基[Rは水素原子、有機基(例えば、C1～C20アルキル基、エーテル結合を有するC2～C20アルキル基等)又はI、II、VII族元素である。]の構造のもので

、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等
が挙げられる。カルボン酸ハライド基は、具体的には $-\text{COY}$ 〔Y
はハロゲン元素〕の構造のもので、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 等が挙げ
られる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

また、重合体の分子末端にカーボネート基を導入するためには、
重合開始剤や連鎖移動剤を使用した種々の方法を採用できるが、パ
ーオキサイド、特にパーオキシジカーボネートを重合開始剤として
用いる方法が、経済性の面、耐熱性、耐薬品性等の品質の面で好ま
しく採用できる。また、パーオキシジカーボネートを用いると、重
合温度を低くする事が可能であり、開始反応に副反応を伴わないこ
とから好ましい。

重合体の分子末端にカルボン酸ハライド基を導入するためには、
種々の方法を採用できるが、例えば、前述のカーボネート基を末端
に有する含フッ素系重合体のカーボネート基を加熱させ熱分解（脱
炭酸）させることにより得ることができる。

パーオキシジカーボネートとしては、ジイソプロピルパーオキシ
ジカーボネート、ジ-n-イソプロピルパーオキシジカーボネート
、t-ブチルパーオキシイソプロピルジカーボネート、t-ブチル
パーオキシメタクリロキシエチルジカーボネート、ビス（4-
t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-
エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。これら
は1種又は2種以上を用いることができる。

パーオキシジカーボネートの使用量は、目的とする重合体の種類
（組成等）、分子量、重合条件、使用する開始剤の種類によって異
なるが、重合によって得られる全重合体100重量部に対して0.
05～20重量部であることが好ましく、0.1～10重量部であ

ることがより好ましい。重合体の分子末端のカーボネート基含有量は、重合条件を調整することによって制御できる。重合開始剤の使用量が前記の値を超えると、重合速度の制御が困難な場合があり、使用量が前記の値未満であると、重合速度が遅くなる場合がある。重合開始剤の添加法は特に限定されず、重合開始時に一括添加してもよいし、重合中に連続添加しても良い。添加方法は、重合開始剤の分解反応性と重合温度により適宜選択される。

(C) 含フッ素系重合体中の主鎖炭素数 10^6 個に対する末端官能基数は、150～3000個であることが好ましく、200～2000個であることがより好ましく、300～1000個であることがさらに好ましい。官能基数が150個未満であると、層間接着性が充分得られにくく、使用環境条件により、層間接着性の低下、特に、層間接着強度の燃料耐性に劣る場合がある。また、官能基数が3000個を超えると、耐熱性を低下させ、高温での加工時の接着不良や着色や発泡、高温での使用時の分解による、剥離や着色・発泡、溶出等を起こす場合がある。また、上記官能基数を満たす限りにおいて、官能基が導入された含フッ素系重合体と、官能基が導入されていない含フッ素系重合体の混合物であって構わない。

以上のように、本発明において使用される(C)含フッ素系重合体は、ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が導入された含フッ素系重合体である。上述の通り、官能基が導入された(C)含フッ素系重合体は、それ自体、(C)含フッ素系重合体特有の耐熱性、耐水性、低摩擦性、耐薬品性、耐候性、防汚性、アルコールガソリン透過防止性等の優れた特性を維持することが可能であり、生産性、コストの面で有利である。

さらに、官能基が分子鎖中に含有することにより、積層チューブにおいて、層間接着性が不十分又は不可能であった種々の材料に対

し、表面処理等特別な処理や接着性樹脂の被覆等を行わず、直接優れた他の基材との層間接着性を付与することができる。

本発明において使用される（C）含フッ素系重合体は、目的や用途に応じてその性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、あるいはカーボン等の種々の充填剤を配合できる。また、充填剤以外に、顔料、紫外線吸収剤、その他任意の添加剤を混合できる。添加剤以外にまた他のフッ素系樹脂や熱可塑性樹脂等の樹脂、合成ゴム等を配合することもでき、機械特性の改善、耐候性の改善、意匠性の付与、静電防止、成形性改善等が可能となる。

本発明において使用される、（D）末端変性ポリアミドは、該ポリアミドの末端アミノ基濃度 $[A]$ （ $\mu\text{eq}/\text{ポリマー}1\text{g}$ ）、末端カルボキシル基濃度 $[B]$ （ $\mu\text{eq}/\text{ポリマー}1\text{g}$ ）とした時、 $[A] > [B] + 5$ を満たす（以下、末端変性ポリアミドと呼ぶ。）。 $[A] > [B] + 10$ であることが好ましく、 $[A] > [B] + 15$ であることがより好ましい。 $[A] < [B] + 5$ であると、積層される相手材との層間接着性に劣るため、好ましくない。さらに、 $[A] > 20$ であることが好ましく、 $30 < [A] < 80$ であることがより好ましい。

なお、末端アミノ基濃度 $[A]$ （ $\mu\text{eq}/\text{ポリマー}1\text{g}$ ）は、該ポリアミドをフェノール／メタノール混合溶液に溶解し、 0.05N の塩酸で滴定して測定することができる。末端カルボキシル基濃度 $[B]$ （ $\mu\text{eq}/\text{ポリマー}1\text{g}$ ）は、該ポリアミドをベンジルアルコールに溶解し、 0.05N の水酸化ナトリウム溶液で滴定して測定することができる。

（D）末端変性ポリアミドは、ラクタム、アミノカルボン酸、又はジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩を原料として、重

合、又は共重合することにより製造される。

ラクタムとしては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカンラクタム、ドデカンラクタム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン等が挙げられる。アミノカルボン酸としては、例えば、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

ナイロン塩を構成するジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウンデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、2,2,4/2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3/1,4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

ナイロン塩を構成するジカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,3/1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシルメタン-4,4-

ージカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4 / 2, 6 / 2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

具体例としては、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリエチレンアジパミド（ポリアミド26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリヘキサメチレンアゼラアミド（ポリアミド69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ポリアミド611）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド612）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド6I）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド912）、ポリノナメチレンテレフタラミド（ポリアミド9T）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（ポリアミドTMHT）、ポリノナメチレンイソフタラミド（ポリアミド9I）、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド9T（H））、ポリノナメチレンナフタラミド（ポリアミド9N）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド1012）、ポリデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド10T）、ポリデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド10I）、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド10T（H））、ポリデカメチレンナフタラミド（ポリアミド10N）、ポリウンデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド11T）、ポリウンデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド11I）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド11T（H））、ポリウンデカ

メチレンナフタラミド（ポリアミド 1 1 N）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド 1 2 1 2）、ポリドデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド 1 2 T）、ポリドデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド 1 2 I）、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 1 2 T（H））、ポリドデカメチレンナフタラミド（ポリアミド 1 2 N）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミド M X D 6）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミド P A C M 1 2）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドジメチル P A C M 1 2）や、これらポリアミドの原料モノマーを数種用いた共重合体が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

得られる積層チューブの耐熱性、機械的強度、入手の容易さ、あるいはアルコールガソリン透過防止性、及び（B）半芳香族ポリアミドや（C）含フッ素系重合体等との層間接着性を考慮して、好ましくは、ポリアミド 6、ポリアミド 1 1、ポリアミド 1 2、ポリアミド 4 6、ポリアミド 6 6、ポリアミド 6 1 0、ポリアミド 6 1 2、ポリアミド 9 T、ポリアミド 9 N、ポリアミド 1 2 T、ポリアミド 1 2 N である。

（D）末端変性ポリアミドは、上記したモノマーを原料とし、熔融重合、溶液重合や固相重合等公知の重合方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。

これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。重合に使用できる装置は、例えば、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続重合装置、管状連続重合装置、混練反応押出機等が挙げられる。

例えば、（D）末端変性ポリアミドは、前記ポリアミド原料を、

アミン類の存在下に、溶融重合、溶液重合や固相重合等の公知の方法で重合、又は共重合する事により製造される。

あるいは、重合後、アミン類の存在下に、溶融混練することにより製造される。このように、アミン類は、重合時の任意の段階、あるいは、重合後、溶融混練時の任意の段階において添加できるが、積層チューブにおける層間接着強度の燃料耐性を考慮した場合、重合時の段階で添加することが好ましい。

上記アミン類としてはモノアミン、ジアミン、トリアミンが挙げられる。また、アミン類の他に、上記の末端基濃度の条件の範囲を外れない限り、必要に応じて、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸等のカルボン酸類を添加しても良い。これら、アミン類、カルボン酸類は、同時に添加しても、別々に添加しても良い。また、下記例示のアミン類、カルボン酸類は、1種又は2種以上を用いることができる。

添加するモノアミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデシレンアミン、エイコシルアミン、ドコシルアミン等の脂肪族モノアミン、シクロヘキシルアミン、メチルシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン、アニリン、ベンジルアミン、 β -フェニルメチルアミン等の芳香族モノアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロピルアミン、N,N-ジブチルアミン、N,N-ジヘキシルアミン、N,N-ジオクチルアミン等の対称第二アミン、N-メチル-N-エチルアミン、N-メチル-N-ブ

チルアミン、N-メチル-N-ドデシルアミン、N-メチル-N-オクタデシルアミン、N-エチル-N-ヘキサデシルアミン、N-エチル-N-オクタデシルアミン、N-プロピル-N-ヘキサデシルアミン、N-プロピル-N-ベンジルアミン等の混成第二アミンが挙げられる。

添加するジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 13-トリデカンジアミン、1, 14-テトラデカンジアミン、1, 15-ペンタデカンジアミン、1, 16-ヘキサデカンジアミン、1, 17-ヘプタデカンジアミン、1, 18-オクタデカンジアミン、2/3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。

添加するトリアミンの具体例としては、ジエチレントリアミン、ビス（ペンタメチレン）トリアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、ビス（ヘプタメチレン）トリアミン、ビス（オクタメチレン）トリアミン、ビス（ノナメチレン）トリアミン、ビス（デカメチレン）トリアミン、ビス（ウンデカメチレン）トリアミン、ビス（ドデカメチレン）トリアミン、トリス（2-アミノエチル）アミンが挙げられる。

一方、添加するカルボン酸類としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸等の脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸、安息香酸、トルイン酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカジカルボン酸、ヘキサデセンジカルボン酸、オクタデカジカルボン酸、オクタデセンジカルボン酸、エイコサンジカルボン酸、エイコセンジカルボン酸、ドコサンジカルボン酸、ジグリコール酸、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチルアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルナジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メタキシリレンジカルボン酸、パラキシリレンジカルボン酸、1, 4/2, 6/2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、1, 2, 6/

1, 3, 6-ヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメシン酸等のトリカルボン酸が挙げられる。

添加されるアミン類の使用量は、製造しようとする（D）末端変性ポリアミドの末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度及び相対粘度を考慮して、公知の方法により適宜決められる。アミン類の添加量は、通常、ラクタム、アミノカルボン酸、又はナイロン塩等のポリアミド原料に対して（繰り返し単位を構成するモノマー又はモノマーユニット1モル）、0.5～20 meq/モルであることが好ましく、1.0～10 meq/モルの割合で添加する（アミノ基の当量は、カルボキシル基と1：1で反応してアミド基を形成するアミノ基の量を1当量とする。）。この量が前記の値未満であると十分な層間接着性が得られなくなる場合があり、逆に前記の値を超えると、所望の粘度を有するポリアミドの製造が困難となる場合がある。

（D）末端変性ポリアミドにおいては、上記例示のアミン類のうち、末端基濃度の条件を満たすために、ジアミンを重合時に添加することが好ましく、該ジアミンが、ゲル発生抑制という観点から、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンよりなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

（D）末端変性ポリアミドのJIS K-6920に準じて測定した相対粘度は、2.0～4.5であることが好ましく、2.5～4.0であることがより好ましい。相対粘度が前記の値未満であると、得られる積層チューブの機械的性質が不十分な場合があり、また、前記の値を超えると、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層チューブの製造が困難となる場合がある。

また、（D）末端変性ポリアミドは、上記末端基濃度を満たす限

りにおいては、末端基濃度の異なる２種類以上のポリアミドの混合物でも構わない。この場合、ポリアミド混合物の末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度は、混合物を構成するポリアミドの末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度及び配合割合により決まる。

また、本発明において使用される（D）末端変性ポリアミドは、他のポリアミド又はその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中の末端変性ポリアミドの含有率は、60重量%以上であることが好ましく、さらに80重量%以上であることがより好ましい。前記（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12の場合と、同様の樹脂が挙げられる。さらに、本発明で使用される、（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12や、（B）半芳香族ポリアミドとの混合物であっても構わない。

さらに、（D）末端変性ポリアミドには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、衝撃改良材等を添加してもよい。特に、耐衝撃性を改良する目的で、前記（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12と同様に、衝撃改良材を添加することが好ましい。

本発明に係わる積層チューブは、（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる（a）層、（B）半芳香族ポリアミドからなる（b）層、及び（C）ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体（（C）含フッ素系重合体）からなる（c）層を有する、少なくとも3層以上から構成される。

好ましい実施様態としては、（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる（a）層、（B）半芳香族ポリアミドからな

る（b）層、（C）含フッ素系重合体からなる（c）層、及び（D）末端変性ポリアミドからなる（d）層を有する、少なくとも4層以上から構成される。

本発明の積層チューブにおいて、さらに好ましい実施様態としては、（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる（a）層は、積層チューブの最外層に配置される。（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる層が最外層に配置されると、凍結防止剤等により環境応力亀裂が発生しない。

本発明の積層チューブにおいて、（B）半芳香族ポリアミドからなる（b）層を含むことは必須であり、積層チューブの（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる（a）層、及び（C）含フッ素系重合体からなる（c）層の間に配置されることが好ましい。（B）半芳香族ポリアミドからなる（b）層が含まれる積層チューブはアルコールガソリン透過防止性、特に炭化水素透過防止性に優れる。また、（C）含フッ素系重合体からなる（c）層が含まれる積層チューブはアルコールガソリン透過防止性に優れる。

本発明の積層チューブにおいて、好ましくは、（D）末端変性ポリアミドからなる（d）層を含み、積層チューブの（B）半芳香族ポリアミドからなる（b）層と（C）含フッ素系重合体からなる（c）層の間に配置されることがより好ましい。（D）末端変性ポリアミドからなる（d）層を含むことにより、（C）含フッ素系重合体からなる（c）層との層間接着性、特に、長期に亘って層間接着強度の燃料耐性に優れる。

また、本発明の積層チューブにおいて、導電性フィラーを含有させた含フッ素系重合体組成物からなる導電層が、積層チューブの最内層に配置されると、耐薬品性、アルコールガソリン透過防止性に優れるとともに、燃料配管チューブ等として使用された場合、配管

内を循環する燃料の内部摩擦あるいは管壁との摩擦によって発生した静電気によるスパークの発生を防止することが可能となる。その際、導電性を有しない含フッ素系重合体からなる層が、前記導電層に対して外側に配置されることにより、低温耐衝撃性、導電性を両立することが可能であり、また経済的にも有利である。さらに、ここでいう、含フッ素系重合体とは、本発明において規定した、分子鎖中に官能基を有する（C）含フッ素系重合体も包含し、後述の官能基を有さない含フッ素系重合体も指す。

導電性とは、例えば、ガソリンのような引火性の流体が樹脂のような絶縁体に連続的に接触した場合、静電気が蓄積してスパークが発生し、燃料が引火する可能性があるが、この静電気が蓄積しない程度の電気特性を有することを言う。これにより、燃料等の流体の搬送時に発生する静電気によるスパークの発生を防止可能となる。

導電性フィラーとは、樹脂に導電性能を付与するために添加されるすべての充填材が包含され、粒状、フレーク状及び繊維状フィラー等が挙げられる。

粒状フィラーとしては、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。フレーク状フィラーとしては、アルミフレーク、ニッケルフレーク、ニッケルコートマイカ等が挙げられる。また、繊維状フィラーとしては、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、炭素繊維、炭素被覆セラミック繊維、カーボンウイスキー、アルミ繊維、銅繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維といった金属繊維等が挙げられる。これらの中では、カーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックは、導電性付与に一般的に使用されているカーボンブラックはすべて包含される。好ましいカーボンブラックとしては、アセチレンガスを完全燃焼して得られるアセチレンブラックや、原油を原料にファーネス式不完全燃焼によって製造されるケッ

チェンブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、カーボンブラックは、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分等の特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。該カーボンブラックの特性に制限は無いが、良好な鎖状構造を有し、凝集密度の大きいものが好ましい。カーボンブラックの多量配合は耐衝撃性の面で好ましくなく、より少量で優れた電気伝導度を得る観点から、平均粒径は500nm以下であることが好ましく、5～100nmであることがより好ましく、10～70nmであることがさらに好ましく、また表面積（BET法）は10m²/g以上であることが好ましく、300m²/g以上であることがより好ましく、500～1500m²/gであることがさらに好ましく、更にDBP（ジブチルフタレート）吸油量は50ml/100g以上であることが好ましく、100ml/100g以上であることがより好ましく、300ml/100g以上であることがさらに好ましい。また、灰分は0.5重量%以下であることが好ましく、0.3重量%以下であることがより好ましい。ここでいうDBP吸油量は、ASTM D-2414に定められた方法で測定した値である。また、カーボンブラックは、揮発分含量が1.0重量%未満であることがより好ましい。

これら、導電性フィラーはチタネート系、アルミ系、シラン系等の表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また溶融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

導電性フィラーの配合量は、用いる導電性フィラーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強

度等とのバランスの点から、(C) 含フッ素系重合体成分 100 重量部に対して、一般に 3 ~ 30 重量部が好ましく選択される。

また、かかる導電性フィラーは、十分な帯電防止性能を得る意味で、それを配合した含フッ素系重合体組成物を溶融押出して得られる成形品の表面固有抵抗値が $10^8 \Omega / \text{square}$ 以下、特に $10^6 \Omega / \text{square}$ 以下であることが好ましい。但し上記導電性フィラーの配合は強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。

本発明の積層チューブでは、各層の厚さは特に制限されず、各層を構成する重合体の種類、積層チューブにおける全体の層数、用途等に応じて調節し得るが、それぞれの層の厚みは、積層チューブのアルコールガソリン透過防止性、低温耐衝撃性、柔軟性等の特性を考慮して決定され、一般には、(a) 層、(b) 層、(c) 層、及び必要に応じて配置される (d) 層の厚さは、積層チューブ全体の厚みに対してそれぞれ 3 ~ 90 % であることが好ましい。アルコールガソリン透過防止性を考慮して、(b)、(c) 層の厚みは積層チューブ全体の厚みに対して、5 ~ 80 % であることが好ましく、10 ~ 50 % であることがより好ましい。

また、本発明の積層チューブにおける全体の層数は特に制限されず、(A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12 からなる (a) 層、(B) 半芳香族ポリアミドからなる (b) 層、(C) 含フッ素系重合体からなる (c) 層とを含む、少なくとも 3 層、好ましくは、(A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12 からなる層、(B) 半芳香族ポリアミドからなる層、(C) 含フッ素系重合体からなる (c) 層、及び (D) 末端変性ポリアミドからなる (d) 層を含む、少なくとも 4 層である限り、特に限定されない。さらに本

発明の積層チューブは、(a)層、(b)層、(c)層、(d)層の4層以外に、更なる機能を付与、あるいは経済的に有利な積層チューブを得るために、他の熱可塑性樹脂からなる層を1層又は2層以上を有していてもよい。

図1～3に本発明の積層チューブの好適な構造例を示す。図1において、最外層1は(A)ポリアミド11及び/又はポリアミド12からなる(a)層、中間層2は(B)半芳香族ポリアミドからなる(b)層、最内層3は(C)含フッ素系重合体からなる(c)層から構成されている。図2では、図1と同様に、最外層1は(A)ポリアミド11及び/又はポリアミド12からなる(a)層、中間層2は(B)半芳香族ポリアミドからなる(b)層、最内層3は(C)含フッ素系重合体からなる(c)層から構成されているが、この実施例では中間層2と最内層3の間に(D)末端変性ポリアミドからなる(d)層が内層4として配置されている。内層4は最外層1と中間層2の間に配置することもできる。図3は、図2と同様に、最外層1は(A)ポリアミド11及び/又はポリアミド12からなる(a)層、中間層2は(B)半芳香族ポリアミドからなる(b)層、内層4は(D)末端変性ポリアミドからなる(d)層、最内層3は(C)含フッ素系重合体からなる(c)層から構成されているが、この実施例では最内層3のさらに内側に導電性フィラーを含有させた含フッ素系重合体組成物からなる導電層5が配置されている。

他の熱可塑性樹脂としては、本発明において規定された以外のポリアミド系樹脂(ここで、本発明において規定された以外とは、(A)ポリアミド11及び/又はポリアミド12、(B)全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び/又はナフタレンジカルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位

に対して、炭素数 9 ～ 13 の脂肪族ジアミン単位を 60 モル% 以上含むジアミン単位とからなるポリアミド（半芳香族ポリアミド）、特定の末端基濃度の条件を満たす（D）末端変性ポリアミド以外のポリアミド系樹脂を指す。）として、ポリカプロアミド（ポリアミド 6）、ポリエチレンアジパミド（ポリアミド 2 6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド 4 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド 6 6）、ポリヘキサメチレンアゼラアミド（ポリアミド 6 9）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド 6 10）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ポリアミド 6 11）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド 6 12）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド 6 T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド 6 I）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド 9 12）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド 10 12）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド 12 12）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミド MXD 6）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミド PACM 12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドジメチル PACM 12）、ポリノナメチレンイソフタラミド（ポリアミド 9 I）、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 9 T（H））、ポリデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド 10 I）、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 10 T（H））、ポリウンデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド 11 I）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 11 T（H））、ポリドデカメチレンイソフタラミド（ポリアミド 12 I）、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド 12 T（H））やこれらポリアミド原料モノマーを数種用いた共重合

体等が挙げられる。

また、本発明において規定された以外の含フッ素系重合体（ここで、本発明において規定された以外とは、官能基を有しない含フッ素系重合体を指す。）として、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリフッ化ビニル（P V F）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（T F E／H F P，F E P）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体（T F E／H F P／V D F，T H V）、テトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（P F A）等が挙げられる。

さらに、高密度ポリエチレン（H D P E）、低密度ポリエチレン（L D P E）、超高分子量ポリエチレン（U H M W P E）、ポリプロピレン（P P）、エチレン／プロピレン共重合体（E P R）、エチレン／ブテン共重合体（E B R）、エチレン／酢酸ビニル共重合体（E V A）、エチレン／酢酸ビニル共重合体鹼化物（E V O H）、エチレン／アクリル酸共重合体（E A A）、エチレン／メタクリル酸共重合体（E M A A）、エチレン／アクリル酸メチル共重合体（E M A）、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体（E M M A）、エチレン／アクリル酸エチル（E E A）等のポリオレフィン系樹脂及び、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸、エンドビスクロー〔２．２．１〕－５－ヘプテン－２，３－ジカルボン酸等のカルボキシル基及びその金属塩（N a、Z n、K、C a、M g）、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスク

ロー [2. 2. 1] - 5 - ヘプテン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物等の酸無水物基、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル等のエポキシ基等の官能基が含有された、上記ポリオレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンイソフタレート (PEI)、PET/PEI 共重合体、ポリアリレート (PAR)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、液晶ポリエステル (LCP) 等のポリエステル系樹脂、ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンオキシド (PPO) 等のポリエーテル系樹脂、ポリサルホン (PSF)、ポリエーテルスルホン (PES) 等のポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリチオエーテルサルホン (PTES) 等のポリチオエーテル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリアリルエーテルケトン (PAEK) 等のポリケトン系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (AS)、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS)、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体 (MBS) 等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリメタクリル酸エチル (PEMA) 等のポリメタクリレート系樹脂、ポリ酢酸ビニル (PVAc) 等のポリビニルエステル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリ塩化ビニル (PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート (PC) 等のポリカーボネート系樹脂、熱可塑性ポリイミド (P

I)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。

なお、本発明の積層チューブは、層間接着性に優れるため、通常接着層として配置される変性ポリオレフィン系樹脂を使用する必要がなく、上記例示の熱可塑性樹脂のうち、好ましくは、融点が165℃以上の、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリチオエーテル系樹脂、含フッ素系重合体が使用される。ここで、融点とは、示差走査熱量測定装置を用いて、試料を予想される融点以上の温度に加熱し、次に、この試料を1分間あたり10℃の速度で降温し、30℃まで冷却、そのまま約1分間放置したのち1分間あたり10℃の速度で昇温することにより測定される融解曲線のピーク値の温度を融点と定義するものとする。

また、熱可塑性樹脂以外の任意の基材、例えば、紙、金属系材料、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿、木材等を積層することも可能である。金属系材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、金、銀、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、鉛、錫、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルト等の金属や金属化合物及びこれら2種類以上からなるステンレス鋼等の合金鋼、アルミニウム合金、黄銅、青銅等の銅合金、ニッケル合金等の合金類等が挙げられる。

本発明の積層チューブの層数は3層以上であるが、チューブ製造装置の機構から判断して8層以下であることが好ましく、4層～7層であることがより好ましく、4層～6層であることがさらに好ましい。

積層チューブの製造法としては、層の数もしくは材料の数に対応

する押出機を用いて、溶融押出し、ダイ内あるいは外において同時に積層する方法（共押出法）、あるいは、一旦、単層チューブあるいは、上記の方法により製造された積層チューブを予め製造しておき、外側に順次、必要に応じては接着剤を使用し、樹脂を一体化せしめ積層する方法（コーティング法）が挙げられる。

また、得られる積層チューブが複雑な形状である場合や、成形後に加熱曲げ加工を施して成形品とする場合には、成形品の残留歪みを除去するために、上記の積層チューブを形成した後、前記チューブを構成する樹脂の融点のうち最も低い融点未満の温度で、0.01～10時間熱処理して目的の成形品を得る事も可能である。

積層チューブにおいては、波形領域を有するものであってもよい。波形領域とは、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、又はコルゲート形状等に形成した領域である。波形領域は、積層チューブ全長にわたり有するものだけではなく、途中の適宜の領域に部分的に有するものであってもよい。波形領域は、まず直管状のチューブを成形した後に、引き続いてモールド成形し、所定の波形形状等とすることにより容易に形成することができる。かかる波形領域を有することにより、衝撃吸収性を有し、取り付け性が容易となる。さらに、例えば、コネクタ等の必要な部品を付加したり、曲げ加工によりL字、U字の形状等にする事が可能である。

このように成形した積層チューブの外周の全部又は一部には、石ハネ、他部品との摩耗、耐炎性を考慮して、エピクロルヒドリンゴム（ECO）、アクリロニトリル／ブタジエンゴム（NBR）、NBRとポリ塩化ビニルの混合物、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、アクリルゴム（ACM）、クロロプレンゴム（CR）、エチレン／プロピレンゴム（EPR）、エチレン／プロピレン／ジエンゴム（EPDM）、NBRとEPDMの混

合物ゴム、塩化ビニル系、オレフィン系、エステル系、アミド系等の熱可塑性エラストマー等から構成するソリッド又はスポンジ状の保護部材（プロテクター）を配設することができる。保護部材は既知の手法によりスポンジ状の多孔体としてもよい。多孔体とすることにより、軽量で断熱性に優れた保護部を形成できる。また、材料コストも低減できる。あるいは、ガラス繊維等を添加してその強度を改善してもよい。保護部材の形状は特に限定されないが、通常は、筒状部材又は積層チューブを受け入れる凹部を有するブロック状部材である。筒状部材の場合は、予め作製した筒状部材に積層チューブを後で挿入したり、あるいは積層チューブの上に筒状部材を被覆押出しして両者を密着して作ることができる。両者を接着させるには、保護部材内面あるいは前記凹面に必要に応じ接着剤を塗布し、これに積層チューブを挿入又は嵌着し、両者を密着することにより、積層チューブと保護部材の一体化された構造体を形成する。また、金属等で補強する事も可能である。

積層チューブの外径は、燃料（例えばガソリン）等の流量を考慮し、肉厚はガソリンの透過性が増大せず、また、通常のチューブの破壊圧力を維持できる厚さで、かつ、チューブの組み付け作業容易性及び使用時の耐振動性が良好な程度の柔軟性を維持することができる厚さに設計されるが、限定されるものではない。好ましくは、外径は4～30mm、内径3～25mm、肉厚は0.5～5mmである。

実施例

以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における分析及び物性の測定は次のよう

に行った。

ポリアミド系樹脂の特性は、以下の方法で測定した。

[相対粘度]

J I S K - 6 9 2 0 に準じて、96%の硫酸中、ポリアミド濃度1%、温度25℃の条件下で測定した。

[末端カルボキシル基濃度]

三つ口ナシ型フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、ベンジルアルコール40 mLを加えた後、窒素気流下、180℃に設定したオイルバスに浸漬する。上部に取り付けた攪拌モーターにより攪拌溶解し、指示薬にフェノールフタレインを用いてN/20の水酸化ナトリウム溶液で滴定を行い、末端カルボキシル基濃度を求めた。

[末端アミノ基濃度]

活栓付三角フラスコに所定量のポリアミド試料を入れ、あらかじめ調整しておいた溶媒フェノール/メタノール（体積比9/1）の40 mLを加えた後、マグネットスターラーで攪拌溶解し、指示薬にチモールブルーを用いてN/20の塩酸で滴定を行い、末端アミノ基濃度を求めた。

また、含フッ素系重合体の特性は、以下の方法で測定した。

[含フッ素系重合体の組成]

熔融NMR分析、フッ素含有量分析により測定した。

[含フッ素系重合体中のカルボキシル基含有量]

含フッ素系重合体中の無水イタコン酸（I A N）に基づく重合単位の含有量は、赤外吸収スペクトル分析により、当該重合単位におけるC=O伸縮振動の吸収ピークはいずれも 1870 cm^{-1} に現れるので、その吸収ピークの吸光度を測定し、 $M = a L$ の関係式を用いて、I A Nに基づく重合単位の含有量M（モル%）を決定した。

ここでLは、 1870 cm^{-1} における吸光度で、aは係数である。
aとしては、IANをモデル化合物として決定した $a = 0.87$ を用いた。

[含フッ素系重合体中の末端カーボネート基数]

含フッ素系重合体中の末端カーボネート基数は、赤外吸収スペクトル分析により、カーボネート基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)のカルボニル基が帰属するピークが 1809 cm^{-1} の吸収波長に現われ、吸収ピークの吸光度を測定し、次式によって含フッ素系重合体中の主鎖炭素数 10^6 個に対するカーボネート基の個数を算出した。

[含フッ素系重合体中の主鎖炭素数 10^6 個に対するカーボネート基の個数] $= 500AW / \epsilon df$

A : カーボネート基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)のピークの吸光度

ϵ : カーボネート基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)のモル吸光度係数 [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]。モデル化合物より $\epsilon = 170$ とした。

W : モノマー組成から計算される組成平均分子量

d : フィルムの密度 [g / cm^3]

f : フィルムの厚さ [mm]

また、積層チューブの各物性は、以下の方法で測定した。

[低温耐衝撃性]

SAE J-2260 7.5に記載の方法で評価した。

[含アルコールガソリン透過防止性]

200mmにカットしたチューブの片端を密栓し、内部にFuel C (イソオクタン/トルエン=50/50体積比) とエタノールを90/10体積比に混合したアルコール/ガソリンを入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、次いで試験チューブを60℃のオーブンに入れ、一日毎に重量変化を測定した。一日当たりの重量変化を、チューブ1mあたりの内層表面積で除して

含アルコールガソリン透過係数 ($\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$) を算出した。

[層間接着性]

200 mm にカットしたチューブをさらに縦方向に半分にカットし、テストピースを作成した。テンシロン万能試験機を用い、50 mm/min の引張速度にて180° 剥離試験を実施した。S-Sカーブの極大点から剥離強度（層間接着強度）を読み取り、層間接着性を評価した。

[層間接着強度の燃料耐性]

積層チューブを200 mm 長に切断したものを試料として使用する。この試料にFuel C（イソオクタン／トルエン＝50／50 体積比）とメタノールを85／15 体積比に混合したアルコール／ガソリンを封入して両端を密封する。これを60℃の恒温槽内にセットし、1000時間保持した。その後、封入物を完全に除去した後、チューブを乾燥し、上記の方法にて、層間接着強度を測定し、層間接着強度の燃料耐性を評価した。

[耐サワーガソリン性（耐薬品性）]

SAE J-2260 7.8 に記載の方法で耐サワーガソリンテストを実施した。テスト後のチューブの低温耐衝撃性を前述の方法により評価し、試験本数10本に対して、破断本数が0本の場合、耐サワーガソリン性（耐薬品性）に優れていると判断した。

[耐熱性]

VOLKSWAGEN AG TL-52435 3.5 に準拠して熱処理を実施した。熱処理後のチューブを用いて、23℃における耐衝撃性をVOLKSWAGEN AG PV-3905 に準拠した測定方法で評価し、試験本数10本に対して、破断本数が0本の場合、耐熱性が良好であると判断した。

[実施例及び比較例で用いた材料]

(A) ポリアミド 1 2

(A-1) ポリアミド 1 2 樹脂組成物の製造

ポリアミド 1 2 (宇部興産 (株) 製、U B E S T A 3 0 3 0 U、
相対粘度 2. 2 7) に衝撃改良材として、無水マレイン酸変性エチ
レン／プロピレン共重合体 (J S R (株) 製、J S R T 7 7 1 2 S
P) をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機 ((株) 日本製鋼所製、
型式: T E X 4 4) に供給する一方、該二軸溶融混練機のシリンダ
ーの途中から、可塑剤として、ベンゼンスルホン酸ブチルアミドを
定量ポンプにより注入し、シリンダー温度 1 8 0 ~ 2 6 0 °C で溶融
混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入
し、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミド 1 2 樹脂 8 5 重量 %
、衝撃改良材 1 0 重量 %、可塑剤 5 重量 % よりなるポリアミド 1 2
樹脂組成物のペレットを得た (以下、このポリアミド樹脂組成物を
(A-1) という)。

(B) 半芳香族ポリアミド

(B-1) 半芳香族ポリアミドの製造

テレフタル酸 3 2 9 2 7 g (1 9 8. 2 モル)、1, 9-ノナン
ジアミン 1 5 8 2 9 g (1 0 0 モル)、2-メチルー 1, 8-オク
タンジアミン 1 5 8 2 9 g (1 0 0 モル)、安息香酸 4 3 9. 6 g
(3. 6 モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物 6 0 g (原料に対
して 0. 1 重量 %) 及び蒸留水 4 0 L をオートクレーブに入れ、窒
素置換した。

1 0 0 °C で 3 0 分間攪拌し、2 時間かけて内部温度を 2 1 0 °C に
昇温した。この時、オートクレーブは 2. 2 M P a まで昇圧した。
そのまま 1 時間反応を続けた後 2 3 0 °C に昇温し、その後 2 時間、
2 3 0 °C に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を 2. 2 M P a
に保ちながら反応させた。次に、3 0 分かけて圧力を 1 M P a まで

下げ、更に1時間反応させて、プレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、0.013kPa下にて、10時間固相重合し、融点が265℃、相対粘度が2.80の半芳香族ポリアミドを得た（以下、この半芳香族ポリアミドを（B-1）という）。

（B-2）半芳香族ポリアミドの製造

（B-1）半芳香族ポリアミドの製造において、テレフタル酸32927g（198.2モル）を、2,6-ナフタレンジカルボン酸42848g（198.2モル）に変えた以外は、（B-1）半芳香族ポリアミドの製造法と同様の方法にて、融点が275℃、相対粘度が2.40の半芳香族ポリアミドを得た（以下、この半芳香族ポリアミドを（B-2）という）。

（B-3）半芳香族ポリアミドの製造

（B-1）半芳香族ポリアミドの製造において、1,9-ノナンジアミン15829g（100モル）と2-メチルー1,8-オクタンジアミン15829g（100モル）を、1,12-ドデカンジアミン40073g（200モル）に変えた以外は、（B-1）半芳香族ポリアミドの製造法と同様の方法にて、融点が301℃、相対粘度が2.55の半芳香族ポリアミドを得た（以下、この半芳香族ポリアミドを（B-3）という）。

（B-4）半芳香族ポリアミドの製造

（B-3）半芳香族ポリアミドの製造において、テレフタル酸32927g（198.2モル）を、2,6-ナフタレンジカルボン酸42848g（198.2モル）に変えた以外は、（B-3）半芳香族ポリアミドの製造法と同様の方法にて、融点が311℃、相対粘度が2.42の半芳香族ポリアミドを得た（以下、この半芳香族ポリアミドを（B-4）という）。

(B-5) 半芳香族ポリアミドの製造

アジピン酸 29230 g (200 モル)、m-キシリレンジアミン 27376 g (201 モル)、安息香酸 122.1 g (1.0 モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物 57 g (原料に対して 0.1 重量%) 及び蒸留水 40 L をオートクレーブに入れ、窒素置換した。

100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を220℃に昇温した。この時、オートクレーブは1.9 MPaまで昇圧した。そのまま3時間反応を続けた後、1時間かけて、常圧に戻すと同時に265℃まで昇温し、内部温度が265℃に到達した時点で、減圧を開始し、27 kPaにて2時間反応させた。その後、復圧し、オートクレーブ底部より溶融ポリマーを抜き出し、冷却しペレット化し、融点が237℃、相対粘度が2.42の半芳香族ポリアミドを得た(以下、この半芳香族ポリアミドを(B-5)という)。

(C) 含フッ素系重合体

(C-1) 含フッ素系重合体の製造

内容積が94 Lの攪拌翼付き重合槽を脱気し、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサン 71.3 kg、連鎖移動剤である1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン(旭硝子製 AK225cb、以下、AK225cbと呼ぶ) 20.4 kg、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 562 g、無水イタコン酸(IAN) 4.45 gを仕込み、当該重合槽内を66℃に昇温し、TFE/E(モル比:89/11)のガスで1.5 MPa/Gまで昇圧した。重合開始剤としてtert-ブチルパーオキシピバレートの0.7%-ヒドロトリデカフルオロヘキサン溶液の1 Lを仕込み重合を開始させた。

重合中圧力を一定になるようにTFE/E(モル比:59.5/

40.5) のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込むTFEとEの合計モル数に対して3.3モル%に相当する量の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 及び0.8モル%に相当する量のIANを4.45をAK225cbの1%溶液で連続的に仕込んだ。重合開始9.9時間後、モノマー混合ガス7.28kgを仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までページした。

得られたスラリ状の含フッ素系重合体を、水77kgを仕込んだ200Lの造粒槽に投入し、攪拌しながら105℃まで昇温し溶媒を留出除去しながら造粒した。得られた造粒物を150℃で15時間乾燥することにより、6.9kgの含フッ素系重合体の造粒物が得られた。

当該含フッ素系重合体の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/IANに基づく重合単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位のモル比で57.2/38.5/0.48/3.5であった。また、融点は230℃であった。

この造粒物を押出機を用いて、280℃、滞留時間2分で熔融し、含フッ素系重合体のペレットを得た（以下、この含フッ素系重合体を(C-1)という。）。

(C-2) 含フッ素系重合体の製造

内容積が94Lの攪拌翼付き重合槽を脱気し、イオン交換水19.7kg、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサン77.3kg、AK225cb 20.4kg、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 427g、テトラフルオロエチレン(TFE) 3.36kg、エチレン(E) 127gを圧入し、当該重合槽内を45℃に昇温した。このときの圧力は、0.65MPaであった。重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート72gを仕込み、重合を開始させ

た。

重合中圧力を一定になるように T F E / E (モル比 : 6 0 / 4 0) のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込む T F E と E の合計モル数に対して 6 . 0 モル % に相当する量の $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ を連続的に仕込んだ。重合開始から 5 . 6 時間後、モノマー混合ガス 1 1 . 5 k g を仕込まれた時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までパージした。

得られた含フッ素系重合体を、水 1 0 0 k g を仕込んだ 3 0 0 L の造粒槽に投入し、攪拌しながら 1 0 5 °C まで昇温し溶媒を留出除去しながら造粒した。得られた造粒物を 1 3 5 °C で 3 時間乾燥することにより、1 2 . 1 k g の含フッ素系重合体の造粒物が得られた。この造粒物を押出機を用いて、2 7 0 °C、滞留時間 2 分で熔融し、含フッ素系重合体のペレットを作成した（以下、この含フッ素系重合体を (C - 2) という。）。

当該含フッ素系重合体の組成は、T F E に基づく重合単位 / E に基づく重合単位 / $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ に基づく重合単位のモル比で 5 7 . 2 / 3 7 . 0 / 6 . 0 であった。また、融点は 2 0 4 °C であった。重合開始剤に由来するカーボネート末端基数は重合体中の主鎖炭素数 10^6 個あたり 6 7 2 個であった。

(C - 3) 含フッ素系重合体の製造

内容積が 9 4 L の攪拌翼付き重合槽を脱気し、イオン交換水 4 0 k g 、1 - ヒドロトリデカフルオロヘキサン 1 6 k g 、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 4 k g 、テトラフルオロエチレン (T F E) 0 . 9 5 k g 、フッ化ビニリデン (V D F) 0 . 3 k g を圧入し、当該重合槽内を 3 5 °C に昇温した。重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート 2 5 0 g を仕込み、重合を開始させた。

重合中圧力を一定になるように T F E / V D F / H F P (モル比 : 5 0 / 4 0 / 1 0) のモノマー混合ガスを連続的に供給し、系内圧力を一定に保った。重合開始から 3 0 時間後、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までパージした。

得られた含フッ素系重合体を、水 1 0 0 k g を仕込んだ 3 0 0 L の造粒槽に投入し、攪拌しながら 1 0 5 °C まで昇温し溶媒を留出除去しながら造粒した。得られた造粒物を 1 3 5 °C で 3 時間乾燥することにより、1 0 . 0 k g の含フッ素系重合体の造粒物が得られた。

この造粒物を押出機を用いて、2 6 0 °C、滞留時間 2 分で熔融し、含フッ素系重合体のペレットを作成した（以下、この含フッ素系重合体を (C-3) という。）。

当該含フッ素系重合体の組成は、T F E に基づく重合単位 / V D F に基づく重合単位 / H P F に基づく重合単位のモル比で 5 1 . 3 / 3 8 . 9 / 9 . 8 であった。また、融点は 1 7 0 °C であった。重合開始剤に由来するカーボネート末端基数は重合体中の主鎖炭素数 10^6 個あたり 3 1 1 個であった。

(C-4) 導電性含フッ素系重合体の製造

(C-1) 含フッ素系重合体 1 0 0 質量部、及びカーボンブラック（電気化学（株）製）1 3 質量部をあらかじめ混合し、二軸熔融混練機（東芝機械（株）製、型式：T E M - 4 8 S S）に供給し、シリンダー温度 2 4 0 ~ 3 0 0 °C で熔融混練し、熔融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、水分除去のために 1 2 0 °C の乾燥機で 1 0 時間乾燥し、導電性含フッ素系重合体のペレットを得た。（以下、この導電性含フッ素系重合体を (C-4) という。）。

(C-5) 含フッ素系重合体の製造

(C-1) 含フッ素系重合体の製造において、IANを仕込まないこと以外は、(C-1) 含フッ素系重合体の製造と同様の方法にて、7.0 kgの含フッ素系重合体の造粒物を得た。

当該含フッ素系重合体の組成は、TFEに基づく重合単位/Eに基づく重合単位/ $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_2$ Fに基づく重合単位のモル比で57.6/38.7/3.7であった。また、融点は232℃であった。

この造粒物を押出機を用いて、280℃、滞留時間2分で熔融し、含フッ素系重合体のペレットを作成した（以下、この含フッ素系重合体を(C-5)という。）。

(C-6) 導電性含フッ素系重合体の製造

(C-5) 含フッ素系重合体100質量部、及びカーボンブラック（電気化学（株）製）13質量部をあらかじめ混合し、二軸熔融混練機（東芝機械（株）製、型式：TEM-48SS）に供給し、シリンダー温度240～300℃で熔融混練し、熔融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、吐出したストランドを水冷し、ペレタイザーでストランドを切断し、水分除去のために120℃の乾燥機で10時間乾燥し、導電性含フッ素系重合体のペレットを得た。（以下、この導電性含フッ素系重合体を(C-6)という。）。

(D) 末端変性ポリアミド

(D-1) 末端変性ポリアミド12の製造

70リットルのオートクレーブに、ドデカンラクタム20 kg、水0.5 kgと5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン（以下、イソホロンジアミンと呼ぶ。）49.3 g（1/350 eq/molドデカンラクタム）を仕込み、重合槽内を

窒素置換した後、100℃まで加熱し、この温度で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。次いで重合槽内温度を260℃まで昇温させ、槽内圧力を3.5 MPaに調圧しながら、2時間攪拌下に重合した。その後、約2時間かけて常圧に放圧し、次いで、53 kPaまで減圧し、減圧下において4時間重合を行なった。次いで、窒素をオートクレーブ内に導入し、常圧に復圧後、反応容器の下部ノズルからストランドとして抜き出し、カッティングしてペレットを得た。このペレットを熱水中に浸漬し、未反応モノマーを抽出、除去した後、減圧乾燥した。当該ポリマーの相対粘度は、2.26、末端アミノ基濃度47 $\mu\text{eq/g}$ 、カルボキシル基濃度20 $\mu\text{eq/g}$ であった（以下このポリアミド樹脂を（D-1）という）。ポリアミドの末端アミノ基濃度[A]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー1g）、末端カルボキシル基濃度[B]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー1g）とした時、 $[A] > [B] + 5$ を満たす。

（D-2）末端変性ポリアミド6の製造

70リットルのオートクレーブに、カプロラクタム20 kg、水0.5 kgとイソホロンジアミン37.6 g（1/800 eq/mol カプロラクタム）を仕込み、重合槽内を窒素置換した後、100℃まで加熱し、この温度で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。次いで重合槽内温度を260℃まで昇温させ、槽内圧力を2.5 MPaに調圧しながら、2時間攪拌下に重合した。その後、約2時間かけて常圧に放圧し、次いで、53 kPaまで減圧し、減圧下において4時間重合を行なった。次いで、窒素をオートクレーブ内に導入し、常圧に復圧後、反応容器の下部ノズルからストランドとして抜き出し、カッティングしてペレットを得た。このペレットを熱水中に浸漬し、未反応モノマーを抽出、除去した後、減圧乾燥した。当該ポリマーの相対粘度は、3.36、末端アミノ基濃度

55 $\mu\text{eq/g}$ 、カルボキシル基濃度 35 $\mu\text{eq/g}$ であった（以下このポリアミド樹脂を（D-2）という）。ポリアミドの末端アミノ基濃度[A]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー 1 g）、末端カルボキシル基濃度[B]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー 1 g）とした時、 $[A] > [B] + 5$ を満たす。

（D-3）ポリアミド 12 の製造

（D-1）末端変性ポリアミド 12 の製造において、イソホロンジアミン 49.3 g（1 / 350 eq/mol ドデカンラクタム）を使用せず、減圧を 53 kPa から 93 kPa に変えた以外は、（D-1）末端変性ポリアミド 12 の製造と同様の方法にてポリマーを得た。当該ポリマーの相対粘度は、2.26、末端アミノ基濃度 32 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 35 $\mu\text{eq/g}$ であった（以下このポリアミド樹脂を（D-3）という）。ポリアミドの末端アミノ基濃度[A]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー 1 g）、末端カルボキシル基濃度[B]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー 1 g）とした時、 $[A] < [B] + 5$ であった。

（D-4）ポリアミド 6 の製造

（D-2）末端変性ポリアミド 6 の製造において、イソホロンジアミン 37.6 g（1 / 800 eq/mol カプロラクタム）を使用せず、減圧を 53 kPa から 93 kPa に変えた以外は、（D-2）末端変性ポリアミド 6 と同様の方法にてポリマーを得た。当該ポリマーの相対粘度は、3.35、末端アミノ基濃度 41 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 42 $\mu\text{eq/g}$ であった（以下このポリアミド樹脂を（D-4）という）。ポリアミドの末端アミノ基濃度[A]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー 1 g）、末端カルボキシル基濃度[B]（ $\mu\text{eq/g}$ ／ポリマー 1 g）とした時、 $[A] < [B] + 5$ であった。

（E）エチレン／酢酸ビニル共重合体酸化物（EVOH）

(E-1) EVOH (株)クラレ製 エバール F 1 0 1 A

(F) ポリブチレンナフタレート (PBN)

(F-1) PBN 東洋紡(株)製 ペルプレン EN-1 6 0 0 0

(G) ポリフェニレンスルフィド (PPS)

(G-1) PPS 東レ(株)製 トレリナ A 6 7 0 X 0 1

(H) 接着性樹脂

(H-1) 無水マレイン酸変性ポリエチレン 宇部興産 (株) 製
UBond F 1 1 0 0

(H-2) 接着性樹脂組成物の製造

(A) ポリアミド 1 2 (宇部興産 (株) 製、UBESTA 3 0 3 0 U、相対粘度 2. 2 7) に、(F) PBN (F-1) (東洋紡 (株) 製、ペルプレン EN-1 6 0 0 0)、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体 (日本ポリオレフィン (株) 製、レクスパー RA 3 1 5 0) をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機 ((株) 日本製鋼所製、型式: TEX 4 4) に供給し、シリンダー温度 1 8 0 ~ 2 6 0 °C で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミド 1 2 / PBN / 変性ポリオレフィン = 4 0 / 5 5 / 5 (重量比) よりなる接着性樹脂組成物のペレットを得た (以下、この接着性樹脂組成物を (H-2) という)。

(H-3) 接着性樹脂組成物の製造

(H-2) 接着性樹脂組成物の製造において、(A) ポリアミド 1 2 (宇部興産 (株) 製、UBESTA 3 0 3 0 U、相対粘度 2. 2 7) を、(C) 含フッ素系重合体 (C-5) に変え、シリンダ温度を 2 0 0 ~ 2 9 0 °C に変えた以外は (H-2) 接着性樹脂組成物の製造と同様の方法にて、含フッ素系重合体 / PBN / 変性ポリオレフィン = 4 0 / 5 5 / 5 (重量比) よりなる接着性樹脂組成物の

ペレットを得た（以下、この接着性樹脂組成物を（H-3）という）。

（H-4）接着性樹脂組成物の製造

（H-2）接着性樹脂組成物の製造において、（F）PBN（F-1）（東洋紡（株）製、ペルプレンEN-16000）を、（G）PPS（G-1）（東レ（株）製、トレリナA670X01）に変え、シリンダ温度を200～290℃に変えた以外は、（H-2）接着性樹脂組成物の製造と同様の方法にて、ポリアミド12／PPS／変性ポリオレフィン＝40／55／5（重量比）よりなる接着性樹脂組成物のペレットを得た（以下、この接着性樹脂組成物を（H-4）という）。

（H-5）接着性樹脂組成物の製造

（H-2）接着性樹脂組成物の製造において、（A）ポリアミド12（宇部興産（株）製、UBESTA3030U、相対粘度2.27）と（F）PBN（F-1）（東洋紡（株）製、ペルプレンEN-16000）を、それぞれ（G）PPS（G-1）（東レ（株）製、トレリナA670X01）、（C）含フッ素系重合体（C-5）に変え、シリンダ温度を200～290℃に変えた以外は、（H-2）接着性樹脂組成物の製造と同様の方法にて、PPS／含フッ素系重合体／変性ポリオレフィン＝55／40／5（重量比）よりなる接着性樹脂組成物のペレットを得た（以下、この接着性樹脂組成物を（H-5）という）。

実施例1

上記に示す（A）ポリアミド12樹脂組成物（A-1）、（B）半芳香族ポリアミド（B-1）、（C）含フッ素系重合体（C-1）、（D）末端変性ポリアミド（D-1）とを使用して、P l a b o r（プラスチック工学研究所（株）製）4層チューブ成形機にて

、（Ａ）を押出温度 250℃、（Ｂ）を押出温度 300℃、（Ｃ）を押出温度 290℃、（Ｄ）を押出温度 250℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、（Ａ）ポリアミド 12 樹脂組成物からなる（a）層（最外層）、（Ｂ）半芳香族ポリアミド組成物からなる（b）層（中間層）、（Ｄ）末端変性ポリアミド（Ｄ－１）からなる（d）層（内層）、（Ｃ）含フッ素系重合体（Ｃ－１）からなる（c）層（最内層）としたときの、層構成が（a）／（b）／（d）／（c）＝0.60／0.15／0.10／0.15mmで内径 6mm、外径 8mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 において、（Ｂ）半芳香族ポリアミド（Ｂ－１）を（Ｂ－２）に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 2 において、（Ｃ）含フッ素系重合体（Ｃ－１）を（Ｃ－２）に変え、（Ｃ）を押出温度 250℃にて熔融させた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 2 において、（Ｃ）含フッ素系重合体（Ｃ－１）を（Ｃ－３）に変え、（Ｃ）を押出温度 230℃にて熔融させた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 2 において、(C) 含フッ素系重合体 (C-1) を導電性含フッ素系重合体 (C-4) に変え、(C) を押出温度 300℃にて熔融させた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

また、当該積層チューブの導電性を SAE J-2260 に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

実施例 6

実施例 1 において、(B) 半芳香族ポリアミド (B-1) を (B-3) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 7

実施例 1 において、(B) 半芳香族ポリアミド (B-1) を (B-4) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 8

実施例 7 において、(D) 末端変性ポリアミド (D-1) を (D-2) に変えた以外は、実施例 7 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 9

実施例 7 において、(D) 末端変性ポリアミド (D-1) を (D-3) に変えた以外は、実施例 7 と同様の方法にて、表 1 に示す層

構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 1 0

実施例 2 において、(D) 末端変性ポリアミド (D-1) を (D-4) に変えた以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 1 1

実施例 2 において、(D) 末端変性ポリアミド (D-1) を使用しない以外は、実施例 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 1 2

上記に示す (A) ポリアミド 1 2 樹脂組成物 (A-1)、(B) 半芳香族ポリアミド (B-2)、(C) 含フッ素系重合体 (C-1)、(C-5)、(D) 末端変性ポリアミド (D-1) とを使用して、P l a b o r (プラスチック工学研究所 (株) 製) 5 層チューブ成形機にて、(A) を押出温度 2 5 0 °C、(B) を押出温度 3 0 0 °C、(C) を押出温度 2 8 0 °C にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド 1 2 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(B) 半芳香族ポリアミドからなる (b) 層 (外層)、(C) 含フッ素系重合体 (C-1) からなる (c) 層 (内層)、(C) 含フッ素系重合体 (C-5) からなる (c') 層 (最内層)、(D) 末端変性ポリアミドからなる (d) 層 (中間層) としたときの、層構成が (a) / (b) / (d) / (c) / (c') = 0.60 / 0

． 1 5 ／ 0 ． 1 0 ／ 0 ． 0 5 ／ 0 ． 1 0 m m で内径 6 m m、外径 8 m m の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

実施例 1 3

実施例 1 2 において、最内層に配置された (C) 含フッ素系重合体 (C-5) を導電性含フッ素系重合体 (C-6) に変え、(C-6) を押出温度 3 0 0 °C にて熔融させた以外は、実施例 1 2 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。また、当該積層チューブの導電性を S A E J - 2 2 6 0 に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

実施例 1 4

上記に示す (A) ポリアミド 1 2 樹脂組成物 (A-1)、(B) 半芳香族ポリアミド (B-2)、(C) 含フッ素系重合体 (C-1)、(C-5)、(C-6) とを使用して、P l a b o r (プラスチック工学研究所 (株) 製) 5 層チューブ成形機にて、(A) を押出温度 2 5 0 °C、(B) を押出温度 3 0 0 °C、(C-1)、(C-5) を押出温度 2 8 0 °C、(C-6) を押出温度 3 0 0 °C にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド 1 2 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(B) 半芳香族ポリアミドからなる (b) 層 (外層)、(C) 含フッ素系重合体 (C-1) からなる (c) 層 (中間層)、(C) 含フッ素系重合体 (C-5) からなる (c') 層 (内層)、(C) 導電性含フッ素系重合体 (C-6) からなる (c'') 層 (最内層) としたときの、層構成が (a) ／ (b) ／ (c) ／ (c') ／ (c'') = 0 ． 7 0 ／ 0 ． 1 5 ／ 0 ．

0.5 / 0.05 / 0.05 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。また、当該積層チューブの導電性を SAE J-2260 に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

比較例 1

実施例 1 において、(B) 半芳香族ポリアミド (B-1)、(C) 含フッ素系重合体 (C-1)、(D) 末端変性ポリアミド (D-1) を使用しない以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成のチューブを得た。当該チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、(C) 含フッ素系重合体 (C-1) を (C-5) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 において、(B) 半芳香族ポリアミド (B-1) を (B-5) に変え、(B) の押出温度 280°C にて熔融させた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 4

実施例 1 において、最内層に配置された (C) 含フッ素系重合体 (C-1) を (A) ポリアミド 12 樹脂組成物 (A-1) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 5

上記に示す (A) ポリアミド 1 2 樹脂組成物 (A-1)、(B) 半芳香族ポリアミド (B-5)、(C) 含フッ素系重合体 (C-1)、(H) 接着性樹脂 (H-1) とを使用して、P l a b o r (プラスチック工学研究所 (株) 製) 4 層チューブ成形機にて、(A) を押出温度 2 5 0 °C、(B) を押出温度 2 8 0 °C、(C) を押出温度 2 9 0 °C にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド 1 2 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(B) 半芳香族ポリアミドからなる (b) 層 (中間層)、(C) 含フッ素系重合体からなる (c) 層 (最内層)、(H) 接着性樹脂からなる (h) 層 (外層) としたときの、層構成が (a) / (h) / (b) / (c) = 0.60 / 0.10 / 0.15 / 0.15 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 6

比較例 5 において、(B) 半芳香族ポリアミド (B-5) を (E) エチレン/酢酸ビニル共重合体酸化物 (EVOH) (E-1)、(C) 含フッ素系重合体 (C-1) を (C-3) に変え、(C) の押出温度 2 3 0 °C、(E) の押出温度 2 3 0 °C にて熔融させた以外は、比較例 5 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 7

上記に示す (A) ポリアミド 1 2 樹脂組成物 (A-1)、(C) 含フッ素系重合体 (C-5)、(F) ポリブチレンナフタレート (PBN) (F-1)、(H) 接着性樹脂 (H-2)、(H-3) とを使用して、P l a b o r (プラスチック工学研究所 (株) 製) 5

層チューブ成形機にて、(A) を押出温度 250℃、(C) を押出温度 290℃、(F) を押出温度 260℃、(H) を押出温度 280℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(F) ポリブチレンナフタレート (PBN) からなる (f) 層 (中間層)、(C) 含フッ素系重合体からなる (c) 層 (最内層)、(H) 接着性樹脂 (H-2) からなる (h) 層 (外層)、(H) 接着性樹脂 (H-3) からなる (h') 層 (内層) としたときの、層構成が (a) / (h) / (f) / (h') / (c) = 0.55 / 0.10 / 0.10 / 0.10 / 0.15 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

比較例 8

比較例 7 において、(F) ポリブチレンナフタレート (PBN) (F-1) を (G) ポリフェニレンスルフィド (PPS)、(H) 接着性樹脂 (H-2)、(H-3) を (H-4)、(H-5) に変え、(F) を押出温度 300℃、(H) を押出温度 280℃にて別々に熔融させさせた以外は、比較例 7 と同様の方法にて、表 1 に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

表 1

	最外層		外層		中間層		内層		最内層		低温耐衝撃性 [破断本数/ 試験本数]	燃料透過係数 [g/m ² ·day]	層間接着性[N/cm]		耐カガリ性 [破断本数/ 試験本数]	耐熱性 [破断本数/ 試験本数]
	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]			初期	燃料浸漬 1000h後		
実施例1	A-1	0.60	-	-	B-1	0.15	D-1	0.10	C-1	0.15	0/10	11.0	49	25	0/10	0/10
実施例2	A-1	0.60	-	-	B-2	0.15	D-1	0.10	C-1	0.15	0/10	4.5	45	24	0/10	0/10
実施例3	A-1	0.60	-	-	B-2	0.15	D-1	0.10	C-2	0.15	0/10	5.0	46	27	0/10	0/10
実施例4	A-1	0.60	-	-	B-2	0.15	D-1	0.10	C-3	0.15	0/10	5.5	48	29	0/10	0/10
実施例5	A-1	0.60	-	-	B-2	0.15	D-1	0.10	C-4	0.15	0/10	4.0	47	20	0/10	0/10
実施例6	A-1	0.60	-	-	B-3	0.15	D-1	0.10	C-1	0.15	0/10	13.0	剥離不可	38	0/10	0/10
実施例7	A-1	0.60	-	-	B-4	0.15	D-1	0.10	C-1	0.15	0/10	6.0	剥離不可	38	0/10	0/10
実施例8	A-1	0.60	-	-	B-2	0.15	D-2	0.10	C-1	0.15	0/10	4.0	45	23	0/10	0/10
実施例9	A-1	0.60	-	-	B-4	0.15	D-3	0.10	C-1	0.15	0/10	4.5	剥離不可	28	0/10	0/10
実施例10	A-1	0.60	-	-	B-2	0.15	D-4	0.10	C-1	0.15	0/10	4.0	43	20	0/10	0/10
実施例11	A-1	0.70	-	-	B-2	0.15	-	-	C-1	0.15	0/10	4.5	44	24	0/10	0/10
実施例12	A-1	0.60	B-2	0.15	D-1	0.10	C-1	0.05	C-5	0.10	0/10	4.5	48	23	0/10	0/10
実施例13	A-1	0.60	B-2	0.15	D-1	0.10	C-1	0.05	C-6	0.10	0/10	4.0	47	25	0/10	0/10
実施例14	A-1	0.70	B-2	0.15	C-1	0.05	C-5	0.05	C-6	0.05	0/10	4.0	43	24	0/10	0/10
比較例1	A-1	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	0/10	180.0	-	-	0/10	0/10
比較例2	A-1	0.60	-	-	B-1	0.15	D-1	0.10	C-5	0.15	0/10	10.5	4	0.2	0/10	0/10
比較例3	A-1	0.60	-	-	B-5	0.15	D-1	0.10	C-1	0.15	5/10	13.0	3	0.5	7/10	6/10
比較例4	A-1	0.60	-	-	B-1	0.15	D-1	0.10	A-1	0.15	0/10	34.0	46	21	2/10	0/10
比較例5	A-1	0.60	H-1	0.10	B-5	0.15	-	-	C-1	0.15	6/10	14.0	43	14	7/10	6/10
比較例6	A-1	0.60	H-1	0.10	E-1	0.15	-	-	C-3	0.15	2/10	9.0	35	18	5/10	10/10
比較例7	A-1	0.55	H-2	0.10	F-1	0.10	H-3	0.10	C-5	0.15	4/10	4.0	14	3	4/10	3/10
比較例8	A-1	0.55	H-4	0.10	G-1	0.10	H-5	0.10	C-5	0.15	3/10	3.0	15	4	3/10	2/10

産業上の利用可能性

本発明の積層チューブの用途は、自動車部品、内燃機関用途、電動工具ハウジング類等の機械部品を始め、工業材料、産業資材、電気・電子部品、医療、食品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品等各種用途が挙げられる。

また、本発明の積層チューブは、薬液搬送配管に好適である。薬液としては、例えば、ガソリン、灯油、ディーゼルガソリン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、含アルコールガソリン、メチルtertブチルエーテル、含酸素ガソリン、含アミンガソリン、サワーガソリン、ひまし油ベースブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーステアリングオイル、ウインドウオッシャ液、エンジン冷却液、医薬剤、インク、塗料等が挙げられる。本発明の積層チューブは、上記薬液を搬送するチューブとして好適であり、具体的には、フィードチューブ、リターンチューブ、エバポチューブ、フューエルファイラーチューブ、ORVRチューブ、リザーブチューブ、ベントチューブ等の燃料チューブ、オイルチューブ、ブレーキチューブ、ウインドウオッシャー液用チューブ、ラジエーターチューブ、冷却水、冷媒等用クーラーチューブ、エアコン冷媒用チューブ、床暖房チューブ、消火器及び消火設備用チューブ、医療用冷却機材用チューブ、インク、塗料散布チューブ、その他薬液チューブが挙げられる。

特に、アルコールガソリン透過防止性に優れるため、燃料チューブとして好適である。さらに、本発明の積層チューブは、耐熱性に優れるため、高温薬液あるいはガス搬送用チューブとしても有用である。

よって、本発明の積層チューブは、あらゆる環境下においても使用可能であり、かつ信頼性が高く、産業上利用価値は極めて大きい。

請 求 の 範 囲

1. (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、

(B) 全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル% 以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、炭素数 9 ～ 13 の脂肪族ジアミン単位を 60 モル% 以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (半芳香族ポリアミド) からなる (b) 層、及び

(C) ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体からなる (c) 層を有する、少なくとも 3 層からなることを特徴とする積層チューブ。

2. (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層、

(B) 全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル% 以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、炭素数 9 ～ 13 の脂肪族ジアミン単位を 60 モル% 以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (半芳香族ポリアミド) からなる (b) 層、

(C) ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体からなる (c) 層、及び

(D) ポリアミドの末端アミノ基濃度 $[A]$ ($\mu\text{eq}/\text{ポリマー } 1\text{ g}$)、末端カルボキシル基濃度 $[B]$ ($\mu\text{eq}/\text{ポリマー } 1\text{ g}$) とした時、 $[A] > [B] + 5$ を満たす末端変性ポリアミドからなる (d) 層

を有する、少なくとも 4 層からなることを特徴とする積層チューブ

。

3. 前記 (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層が、最外層に配置されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の積層チューブ。

4. 前記 (B) 半芳香族ポリアミドからなる (b) 層が、前記 (A) ポリアミド 1 1 及び／又はポリアミド 1 2 からなる (a) 層と前記 (C) 含フッ素系重合体からなる (c) 層の間に配置されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層チューブ。

5. 前記 (D) 末端変性ポリアミドからなる (d) 層が、前記 (B) 半芳香族ポリアミドからなる (b) 層と前記 (C) 含フッ素系重合体からなる (c) 層の間に配置されることを特徴とする請求項 2 から 4 のいずれかに記載の積層チューブ。

6. 前記 (B) 半芳香族ポリアミドが、全ジカルボン酸単位に対して、テレフタル酸及び／又は 2, 6-ナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は 2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、又は、1, 12-ドデカンジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミドであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の積層チューブ。

7. 前記 (C) ポリアミド系樹脂に対して反応性を有する官能基が分子鎖中に導入された含フッ素系重合体が、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体よりなる群より選ばれる少なくとも一種の含フッ素系重合体に基づくものであることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の積層チューブ。

8. 前記 (D) 末端変性ポリアミドが、重合時にジアミンを添加

して製造されたポリアミドであることを特徴とする請求項 2 から 7 のいずれかに記載の積層チューブ。

9. 積層チューブにおける最内層に、導電性フィラーを含有させた含フッ素系重合体組成物からなる導電層が配置されることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の積層チューブ。

10. 前記各層が共押出成形品であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の積層チューブ。

11. 燃料チューブであることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の積層チューブ。

Fig. 1

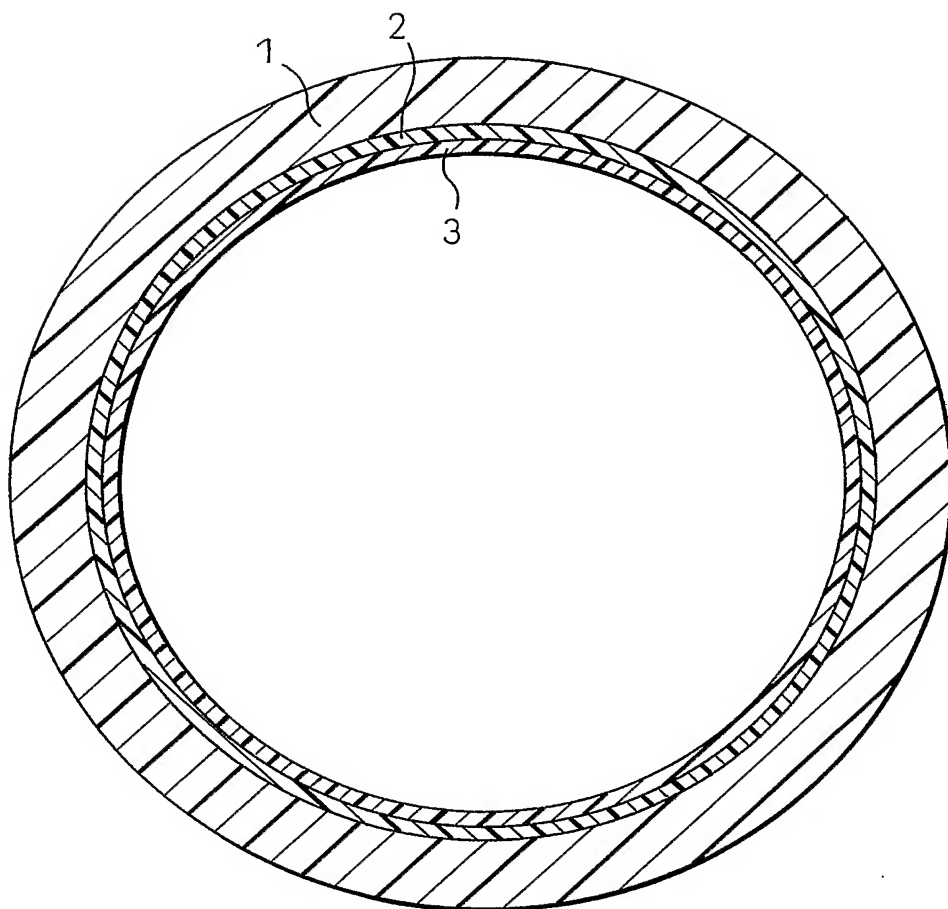


Fig. 2

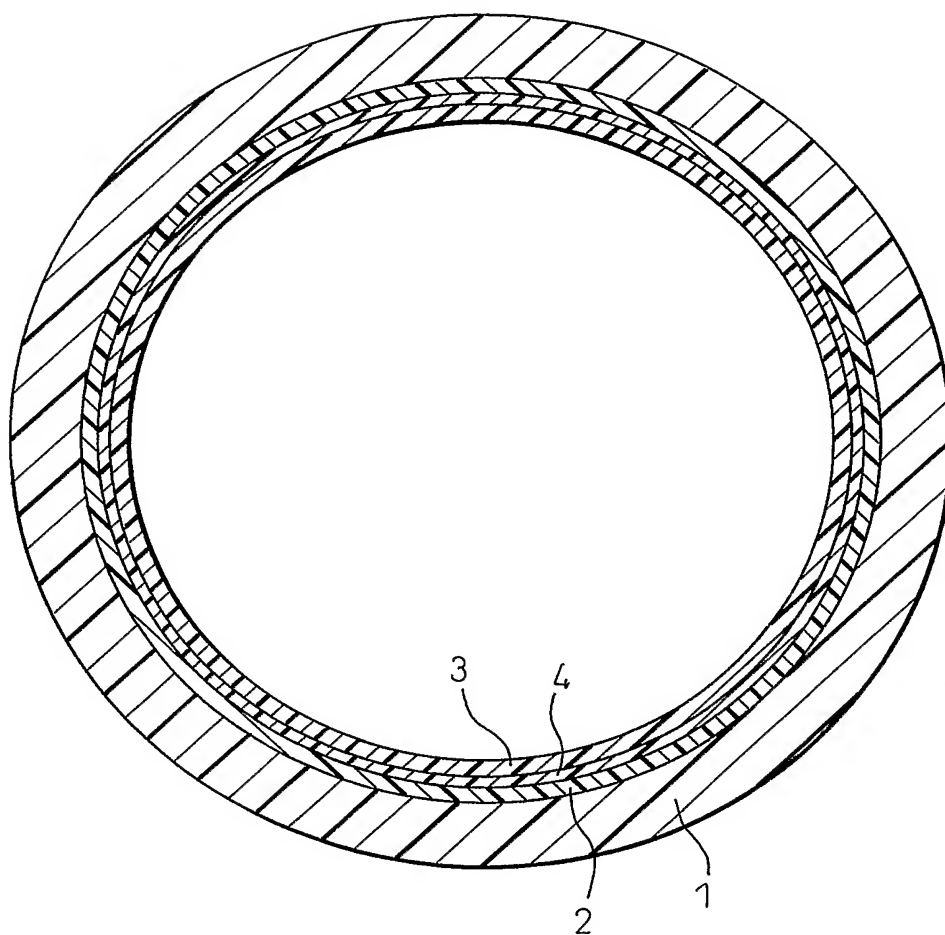
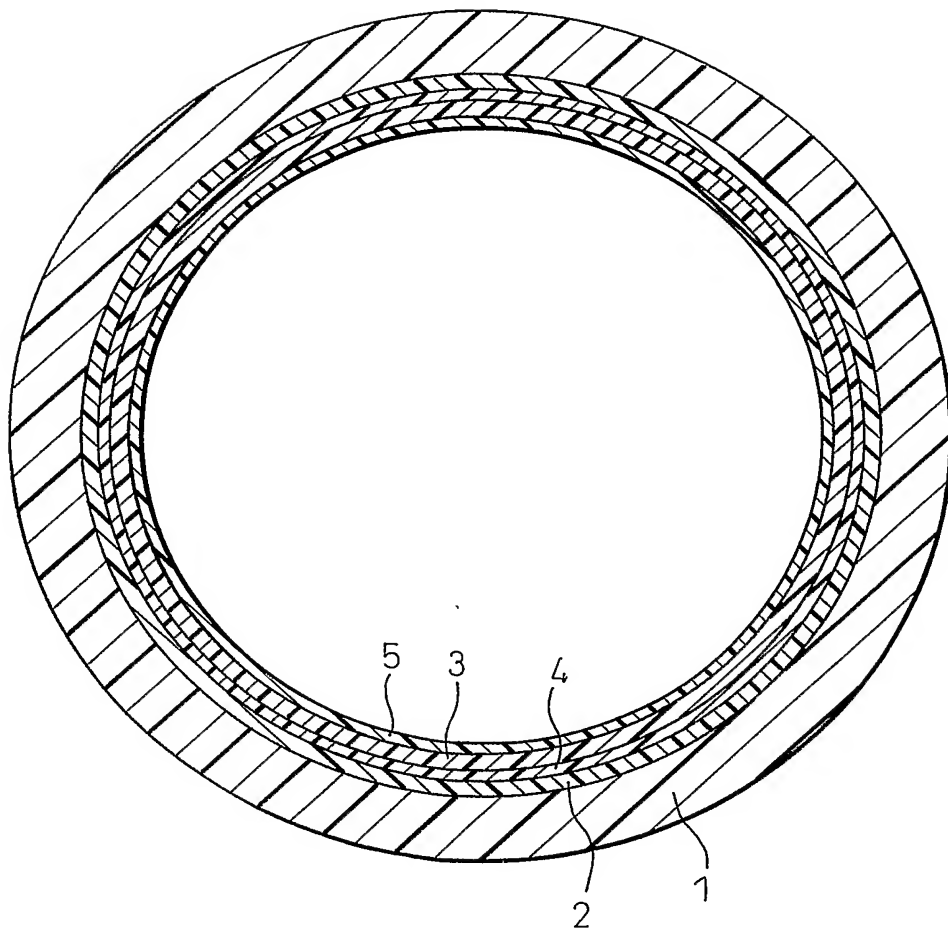


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ F16L11/04, B32B1/08, F16L11/12, 11/127

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ F16L11/04, B32B1/08, F16L11/12, 11/127

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 06-234190 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Par. Nos. [0010] to [0014]; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 4, 9 2, 5-8, 10, 11
Y A	WO 01/94829 A1 (Maruyasu Industries Co., Ltd.), 13 December, 2001 (13.12.01), Page 5, lines 11 to 20; page 10, lines 19 to 21 & US 2003 12906 A1 & AU 6062601 A & CA 2380429 A	1, 3, 4, 9 2, 5-8, 10, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2005 (26.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ F16L11/04, B32B1/08, F16L11/12, 11/127											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ F16L11/04, B32B1/08, F16L11/12, 11/127											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y A	JP 06-234190 A (東海ゴム工業株式会社) 1994. 08. 23 段落【0010】-段落【0014】、第1図 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 9 2, 5-8, 10, 11									
Y A	WO 01/94829 A1 (マルヤス工業株式会社) 2001. 12. 13 第5頁第11-20行、第10頁第19-21行 US 2003 12906 A1 & AU 6062601 A & CA 2380429 A	1, 3, 4, 9 2, 5-8, 10, 11									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 26. 04. 2005		国際調査報告の発送日 17. 05. 2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 谷口 耕之助 電話番号 03-3581-1101 内線 3377	3M 9340								